

Helikal chirale, stereoreguläre Polychinoxaline als N-heterocyclische *tropos* Biaryl- Organokatalysatoren



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Manuel Hamburger
aus Heidelberg

Referent:	Prof. M. Reggelin
Korreferenten:	Prof. M. Biesalski, Prof. C. Bolm
Tag der Einreichung:	19. Mai 2009
Tag der mündlichen Prüfung:	06. Juli 2009

Darmstadt 2009

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Michael Reggelin am Clemens Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit April 2005 durchgeführt.

DANKSAGUNG

Ich danke *Prof. Michael Reggelin* für das spannende Thema meiner Arbeit, das stete Interesse an dessen Fortgang und die permanente Diskussionsbereitschaft. Die vielen Diskussionen über Themen auch weit über meine Arbeit hinaus werden meine zukünftige Beschäftigung mit Chemie prägen. Besonders ermutigend empfand ich das mir entgegengebrachte Vertrauen in der Lehre.

Dem gesamten Arbeitskreis möchte ich für die angenehme Atmosphäre danken, die einem die Zeit im Labor, auf Tagungen, im Praktikum, in der Küche und auf dem Fluchtbalkon immer als zu kurz empfinden lies. *Nina Zipf* und *Anna Karina Möller* danke ich für die angenehme gemeinsame Zeit und die offenen Diskussionen über unsere jeweilige Zukunft.

Besonders herzlich Danken möchte ich meinem Laborkollegen *Johannes Scholz*, der an dieser Arbeit in ungezählten intensiven Diskussionen und durch wertvolle Hinweise Anteil hat und schließlich auch noch die Schriftfassung durch seine Korrekturen verbesserte.

Den Analytik-Serviceabteilungen des Clemens Schöpf-Instituts und des Arbeitskreises Reggelin danke ich für die Aufnahme einer Vielzahl von NMR-, Massen- und IR-Spektren, Elementaranalysen, Einkristallaufnahmen, Gaschromatogrammen und Gelpermeationschromatogrammen.

Dem Leiter der NMR-Abteilung, PD Dr. Meusinger möchte ich für hilfreiche Diskussionen über analytische Probleme und für die immer abwechslungsreiche und kreative Beschäftigung mit Weihnachtsfilm und –vorlesung danken.

All meinen *Praktikanten* sei gedankt, die in meiner Zeit als Assistent mit mir zusammen gelernt und gearbeitet haben. Dies gilt besonders für meine Vertiefer *Johannes, Stefan, Sebastian, Tim, Philipp* und *Monika*.

Meiner *Familie* (Franz und Mechthild, Nikolas und Sandra) danke ich für den Rückhalt während meiner Arbeit und für immerwährende Unterstützung und Ermutigung.

Meiner Freundin *Vanessa* danke ich für einfach alles.

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	I
SCHEMAVERZEICHNIS	VI
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	VIII
TABELLENVERZEICHNIS	XI
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XII
1 MOTIVATION	1
2 STAND DER FORSCHUNG	9
2.1 Biarylachsen als stereogenes Element in asymmetrischen Katalysatoren	9
2.1.1 Axial chirale Katalysatoren mit konfigurationsstabilen Biarylachsen am Beispiel BINOL 2810	
2.1.2 Asymmetrische Katalysatoren mit konfigurationslabilen Biarylachsen	15
2.2 Helikal chirale Polymere	19
2.2.1 Dynamisch helikale Polymere	20
2.2.1.1 Polyisocyanate	20
2.2.1.2 Polycarbodiimide	22
2.2.2 Statisch helikale Polymere	24
2.2.2.1 Polyisocyanide	25
2.2.2.2 Polytriarylmethylmethacrylate	28
2.2.2.3 Polychinoxaline	31
3 ZIELSETZUNG	37
4 ERGEBNISSE	41
4.1 Arbeiten zu Ito-Referenzsystemen	41
4.1.1 Monomere 3,6-Bis(<i>p</i> tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid <i>p</i> Tol(DIC) 92 und 4,5-Bis(<i>n</i> propoxymethylen)-3,6-dimethyl-1,2-phenylendiisocyanid <i>n</i> PrOCH ₂ ,Me(DIC) 94	41
4.1.1.1 3,6-Bis(<i>p</i> tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid <i>p</i> Tol(DIC) 92	42
4.1.1.2 4,5-Bis(<i>n</i> propoxymethylen)-3,6-dimethyl-1,2-phenylendiisocyanid <i>n</i> PrOCH ₂ ,Me(DIC) 94	44
4.1.2 Initiator-Komplex 99	46

4.1.3	Polymerisationen	54
4.1.3.1	Polymerisation mit/ohne Phosphanzugabe	54
4.1.3.2	Beschleunigung der Polymerisation	58
4.2	Funktionalisierte Monomere, 1. Generation	62
4.2.1	Synthese von N-heterocyclischen Monomeren.....	63
4.2.2	Synthese von halogenierten Monomeren.....	68
4.2.3	Fazit 1. Generation	69
4.3	Stabilisierte, funktionalisierte Monomere, 2. Generation	70
4.3.1	Alkylstabilisierte, halogenierte Monomere.....	70
4.3.1.1	Me,Br(DIC) 160 und dessen Polymerisation zu <i>poly</i> -Me,Br(DIC) <i>poly</i> -160	70
4.3.2	Alkoxy-stabilisierte, halogenierte Monomere.....	72
4.3.2.1	Synthese von MeO,Br(DIC) 163 und HexO,Br(DIC) 164,	72
4.3.2.2	Polymerisation von HexO,Br(DIC) 164 zu <i>poly</i> -HexO,Br(DIC) <i>poly</i> -164.....	74
4.3.2.3	Funktionalisierung von <i>poly</i> -HexO,Br(DIC) <i>poly</i> -164	78
4.3.2.4	Monomerzwischenstufen umgepolter Reaktivität.....	83
4.3.3	Stabilisierte, N-heterocyclische Monomere	85
4.3.3.1	Synthese von HexO,3Py(DIC) 183.....	85
4.3.3.2	Polymerisation von HexO,3Py(DIC) 183 zu <i>poly</i> -HexO,3Py(DIC) <i>poly</i> -183	86
4.4	Asymmetrische Katalysen mit <i>poly</i>-HexO,3Py-NO(DIC) <i>poly</i>-187	91
4.4.1	N-Oxidation von <i>deca</i> -92- <i>poly</i> -183 und <i>poly</i> -183(CF ₃ CO ₂ H).....	91
4.4.2	Asymmetrische Allylübertragung von Allyltrichlorsilan 90 auf Benzaldehyd 13.....	92
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	97
6	EXPERIMENTELLER TEIL.....	107
6.1	Allgemeine Arbeitsmethoden.....	107
6.2	Monomersynthesen.....	111
6.2.1	3,6-Bis(<i>p</i> tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid <i>p</i> Tol(DIC) 92.....	111
6.2.1.1	3,6-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol Br(BTD) 117	111
6.2.1.2	3,6-Bis(<i>p</i> tolyl)-2,1,3-benzothiadiazol <i>p</i> Tol(BTD) 119	111
6.2.2	4,5-Bis(<i>n</i> propoxymethylen)-3,6-dimethyl-1,2-phenylendiisocyanid <i>n</i> PrOCH ₂ ,Me(DIC) 94	112
6.2.2.1	4,5-Dimethyl-1,2-phenylendiamin Me,H(PDA) 111	112
6.2.2.2	5,6-Dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol Me,H(BTD) 109	113
6.2.2.3	4,7-Dibrom-5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol Me,Br(BTD) 108.....	113
6.2.2.4	4,7-Dibrom-5,6-bis(brommethylen)-2,1,3-benzothiadiazol BrCH ₂ ,Br(BTD) 107	114

6.2.2.5	4,7-Dibrom-5,6-bis(<i>n</i> propoxymethylen)-2,1,3-benzothiadiazol <i>n</i> PrOCH ₂ ,Br(BTD)	106.....	115
6.2.2.6	4,7-Dimethyl-5,6-bis(<i>n</i> propoxymethylen)-2,1,3-benzothiadiazol <i>n</i> PrOCH ₂ ,Me(BTD)	105.	115
6.2.2.7	3,6-Dimethyl-4,5-bis(<i>n</i> propoxymethylen)-1,2-phenylendiamin <i>n</i> PrOCH ₂ ,Me(PDA)	104 ...	116
6.2.2.8	<i>N,N'</i> -Bisformyl-3,6-dimethyl-4,5-bis(<i>n</i> propoxymethylen)-1,2-phenylendiamin <i>n</i> PrOCH ₂ ,Me(PDA-CHO)	103	116
6.2.2.9	4,5-Bis(<i>n</i> propoxymethylen)-3,6-dimethyl-1,2-phenylendiisocyanid <i>n</i> PrOCH ₂ ,Me(DIC)	94	117
6.2.3	3,6-Bis(4'-dialkylamino-3'-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanide 4NR ₂ -3Py(DIC)	135	118
6.2.3.1	4,7-Bis(4'-chlor-3'-pyridyl)-2,1,3-benzothiadiazol 4Cl-3Py(BTD)	143	118
6.2.3.2	4,7-Bis(4'- <i>N</i> -pyrrolidino-3'-pyridyl)-2,1,3-benzothiadiazol 3PPY(BTD)	145	119
6.2.3.3	3,6-Bis(4'- <i>N</i> -pyrrolidino-3'-pyridyl)-1,2-phenylendiamin 3PPY(PDA)	146.....	120
6.2.4	3,6-Bis(4'-chlor-3'-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanid 4Cl-3Py(DIC)	152.....	121
6.2.4.1	3,6-Bis(4'-chlor-3'-pyridyl)-1,2-phenylendiamin 4Cl-3Py(PDA)	150.....	121
6.2.4.2	<i>N,N'</i> -Bisformyl-3,6-bis(4'-chlor-3'-pyridyl)-1,2-phenylendiamin 4Cl-3Py(PDA-CHO)	151 .	122
6.2.5	3,6-Bis(3'-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanid 3Py(DIC)	136	123
6.2.5.1	4,7-Bis(3'-pyridyl)-2,1,3-benzothiadiazol 3Py(BTD)	154.....	123
6.2.5.2	3,6-Bis(3'-pyridyl)-1,2-phenylendiamin 3Py(PDA)	155	123
6.2.5.3	<i>N,N'</i> -Bisformyl-3,6-bis(3'-pyridyl)-1,2-phenylendiamin 3Py(PDA-CHO)	156	124
6.2.6	3,6-Dibrom-1,2-phenylendiisocyanid Br(DIC)	159	125
6.2.6.1	3,6-Dibrom-1,2-phenylendiamin Br(PDA)	157	125
6.2.6.2	<i>N,N'</i> -Bisformyl-3,6-dibrom-1,2-phenylendiamin Br(PDA-CHO)	158	126
6.2.7	3,6-Dibrom-4,5-dimethyl-1,2-phenylendiisocyanid Me,Br(DIC)	160	126
6.2.7.1	3,6-Dibrom-4,5-dimethyl-1,2-phenylendiamin Me,Br(PDA)	161	126
6.2.7.2	<i>N,N'</i> -Bisformyl-3,6-dibrom-4,5-dimethyl-1,2-phenylendiamin Me,Br(PDA-CHO)	162 .	127
6.2.7.3	3,6-Dibrom-4,5-dimethyl-1,2-phenylendiisocyanid Me,Br(DIC)	160	128
6.2.8	3,6-Dibrom-4,5-dimethoxy-1,2-phenylendiisocyanid MeO,Br(DIC)	163	129
6.2.8.1	3,6-Dibrom-4,5-dimethoxy-1,2-phenylendiamin MeO,H(PDA)	194	129
6.2.8.2	5,6-Dimethoxy-2,1,3-benzothiadiazol MeO,H(BTD)	195	129
6.2.8.3	4,7-Dibrom-5,6-dimethoxy-2,1,3-benzothiadiazol MeO,Br(BTD)	167	130
6.2.9	4,5-Bis(<i>n</i> hexyloxy)-3,6-dibrom-1,2-phenylendiisocyanid HexO,Br(DIC)	164.....	131
6.2.9.1	1,2-Bis(<i>n</i> hexyloxy)-4,5-dinitrobenzol	170.....	131
6.2.9.2	5,6-Bis(<i>n</i> hexyloxy)-2,1,3-benzothiadiazol HexO,H(BTD)	172.....	131
6.2.9.3	<i>N,N'</i> -Bisformyl-4,5-bis(<i>n</i> hexyloxy)-1,2-phenylendiamin HexO,H(PDA-CHO)	182	133
6.2.9.4	5,6-Bis(<i>n</i> hexyloxy)-4,7-dibrom-2,1,3-benzothiadiazol HexO,Br(BTD)	173	134
6.2.9.5	4,5-Bis(<i>n</i> hexyloxy)-3,6-dibrom-1,2-phenylendiamin HexO,Br(PDA)	174.....	135

6.2.9.6	<i>N,N'</i> -Bisformyl-4,5-bis(<i>n</i> hexyloxy)-3,6-dibrom-1,2-phenylendiamin HexO,Br(PDA-CHO) 175.....	136
6.2.9.7	4,5-Bis(<i>n</i> hexyloxy)-3,6-dibrom-1,2-phenylendiisocyanid HexO,Br(DIC) 164.....	137
6.2.10	4,5-Bis(<i>n</i> hexyloxy)-3,6-bis(3'-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanid HexO,3-Py(DIC) 183.....	138
6.2.10.1	5,6-Bis(<i>n</i> hexyloxy)-4,7-bis(3'-pyridyl)-2,1,3-benzothiadiazol HexO,3Py(BTD) V15 ...	138
6.2.10.2	4,5-Bis(<i>n</i> hexyloxy)-3,6-bis(3'-pyridyl)-1,2-phenylendiamin HexO,3Py(PDA) 185.....	139
6.2.10.3	<i>N,N'</i> -Bisformyl-4,5-bis(<i>n</i> hexyloxy)-3,6-bis(3'-pyridyl)-1,2-phenylendiamin HexO,3Py(PDA-CHO) 186	141
6.2.10.4	4,5-Bis(<i>n</i> hexyloxy)-3,6-bis(3'-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanid HexO,3Py(DIC) 183	142
6.3	Polymerisationen	144
6.3.1	<i>Poly-n</i> PrOCH ₂ ,Me(DIC) <i>poly</i> -94	144
6.3.1.1	Polymerisation unter Zugabe von Phosphan	144
6.3.1.2	Polymerisation ohne Zugabe von Phosphan.....	145
6.3.1.3	Polymerisation mit Mikrowellenbestrahlung unter Zugabe von Phosphan	146
6.3.2	<i>Poly-p</i> Tol(DIC) <i>poly</i> -92	147
6.3.2.1	Polymerisation bei Raumtemperatur	147
6.3.2.2	Polymerisation bei 60°C	148
6.3.2.3	Polymerisation mit Mikrowellenbestrahlung	149
6.3.3	Lebendes Decamer <i>deca-p</i> Tol(DIC)(Pd) <i>deca</i> -92(Pd).....	150
6.3.4	<i>Poly</i> -Me,Br(DIC) <i>poly</i> -160	151
6.3.5	<i>Poly</i> -HexO,Br(DIC) <i>poly</i> -164	152
6.3.5.1	Polymerisation mit M/I = 50/1	152
6.3.5.2	Polymerisation mit M/I = 100/1	153
6.3.6	<i>Poly</i> -HexO,3-Py(DIC) <i>poly</i> -183	154
6.3.6.1	Polymerisation mit Mikrowellenbestrahlung	154
6.3.6.2	Polymerisation mit Makroinitiator <i>penta</i> -92(Pd)	155
6.3.6.3	Polymerisation mit Makroinitiator <i>deca</i> -92(Pd).....	156
6.3.6.4	Polymerisation unter Zugabe von Trifluoressigsäure	157
6.4	Polymerfunktionalisierung	159
6.4.1	Thermostabilität von <i>poly</i> -HexO,Br(DIC) <i>poly</i> -164	159
6.4.2	Kreuzkupplungen an <i>poly</i> -HexO,Br(DIC) <i>poly</i> -164	161
6.4.3	<i>N</i> -Oxidation von <i>poly</i> -HexO,3Py(DIC) <i>poly</i> -183	162
6.4.3.1	<i>N</i> -Oxidation von <i>deca-p</i> Tol(DIC)- <i>poly</i> -HexO,3Py(DIC) <i>deca</i> -92- <i>poly</i> -183.....	162
6.4.3.2	<i>N</i> -Oxidation von <i>poly</i> -HexO,3Py(DIC) <i>poly</i> -183(CF ₃ CO ₂ H)	163
6.5	Testkatalysen	164

6.5.1	Allylierung von Benzaldehyd 13 mit Allyltrichlorsilan 90	164
7	ANHANG	167
7.1	Literatur	167
7.2	Kristallstrukturdaten	172
7.2.1	<i>p</i> Tol(BTD) 119	172
	LEBENS LAUF	181

SCHEMAVERZEICHNIS

Schema 1.1:	Vorschlag zur Darstellung von Zielmolekül (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-1. Die Umsetzung des Michael-Akzeptors 2 erfolgt dabei lediglich diastereoselektiv ^[2] mit nachgeschalteter Racematspaltung ^[1] des <i>syn</i> -Diastereomers <i>rac</i> -1 mit Hilfe von (-)-Chinin 3.	2
Schema 1.2:	Vorschlag zur Darstellung des Zielmoleküls (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-1 mittels <i>ex-chiral-pool</i> Synthese ausgehend von dem Monoterpen Pulegon (<i>R</i>)-4 mittels Alkylierung, ^[5] saurer Öffnung von 5, ^[4] allylischer Oxidation von 6 und Cyclisierung. ^[6]	3
Schema 1.3:	Vorschlag zur Darstellung von (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-1 über eine auxiliARBasierte diastereoselektive Cuprat-Addition von 8 an Intermediat (1' <i>S</i>)-9 als Schlüsselschritt. ^[7, 8]	4
Schema 1.4:	Vorschlag zur Darstellung von (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-1 mittels asymmetrisch katalysierter Michaeladdition von Dimethylzink an 2. ^[9]	5
Schema 1.5:	Addition von Diethylzink 14 an Benzaldehyd 13 mit polymergebundenem chiralem Ligand <i>poly</i> -16. Im Vergleich dazu ein strukturanaloger niedermolekularer Ligand 15.	6
Schema 1.6:	Asymmetrische, rhodiumkatalysierte Hydrierung von Itaconsäureester 18 mit Mannose abgeleiteten Bisphosphit-Ligand 20 nach Reetz <i>et al.</i> ^[16]	7
Schema 2.1:	Racemisierung von BINOL 28 unter basischen (links) und sauren (rechts) Bedingungen.	11
Schema 2.2:	Allylierung von Benzaldehyd 13 mit Allyltributylstannan 32 katalysiert durch BINOL-Metallkomplexe (vgl. Tabelle 2.1).	12
Schema 2.3:	Asymmetrische Morita-Baylis-Hillman-Reaktion mit BINOL-Derivat 34 nach Schaus <i>et al.</i> ^[34]	14
Schema 2.4:	Asymmetrische Hydrierung von Itaconsäureester 18 mit unterschiedlichen Rhodium-Ligandkombinationen.	15
Schema 2.5:	Asymmetrische rutheniumkatalysierte Hydrierung von Acetonaphthon 45.	16
Schema 2.6:	Gleichgewicht zwischen den diastereomeren Komplexen 49 (Ar: <i>m</i> Xylyl).	17
Schema 2.7:	Mögliche Übergangszustände der Isomerisierung von 49 (Ar: <i>m</i> Xylyl): a) interne Rotation; b) dissoziative Rotation.	18
Schema 2.8:	Darstellung der begrenzt konfigurationsstabilen Pd- und Pt-Komplexe 50 und 54.	19
Schema 2.9:	Polymerisation von Isocyanaten und deren Abbau zu cyclischen Trimeren.	21
Schema 2.10:	Asymmetrische Katalyse mit helikal chiralen Polyisocyanaten im Arbeitskreis Reggelin.	22
Schema 2.11:	Gangselektive Polymerisation von Carbodiimid 63 mit chiralen Titankatalysatoren 64 und 65 (die hier gezeigte Struktur von <i>poly</i> -63 entspricht der neueren Literatur, siehe ^[58] und ^[57]).	23
Schema 2.12:	<i>Merry-go-round</i> Mechanismus der nickelskatalysierten Polymerisation von Isocyaniden.	25
Schema 2.13:	Gangselektive nickelskatalysierte Polymerisation von <i>t</i> Bu-Isocyanid 68 mit chiralem Amin 69 als Initiator.	26
Schema 2.14:	Gangselektive Polymerisation von Isocyanid 74 mit Makroinitiator <i>oligo</i> -73.	27
Schema 2.15:	Zugang zu einhändig konfigurierten Polyisocyaniden durch <i>chiral poisoning</i> mit Isocyanid 75.	28
Schema 2.16:	Zugänge zu helikal chiralen Polytriarylmethylmethacrylaten <i>poly</i> -77.	29
Schema 2.17:	Palladiumkatalysierte asymmetrische allylische Substitution mit helikal chiralem Polymethacrylatliganden <i>poly</i> -83-co-81.	30

Schema 2.18:	Asymmetrische Allylübertragung von Allyltrichlorsilan 90 auf Benzaldehyd 13, katalysiert durch helikal chirales Pyridin- <i>N</i> -Oxid <i>poly</i> -89.	31
Schema 2.19:	Oligomerisation von Aryldiisocyanid 91 mit 2-Propylmagnesiumbromid.....	31
Schema 2.20:	Ligandenaustausch an Oligochinoxalin <i>hexa</i> -92 und darauf folgende gangselektive Polymerisation von 94.	32
Schema 2.21:	Gangselektive Polymerisation zu Polyisocyanid <i>poly</i> -94 mit vom Diamin 44 abgeleiteten Initiatoren 99 und 100.	35
Schema 2.22:	Retrosynthese des Monomers 94.....	35
Schema 2.23:	Enantioselektive palladiumkatalysierte Hydrosilylierung von Stryrol 113 mit Trichlorsilan 114 unter Verwendung von Ligand (<i>P</i>)- <i>deca</i> -94-112- <i>deca</i> -94.	36
Schema 4.1:	Bisherige Synthese von <i>p</i> Tol(DIC) 92 nach Arbeitskreisvorschrift.....	42
Schema 4.2:	Nickel-katalysierte Negishikupplung zu <i>p</i> Tol(BTD) 119.	43
Schema 4.3:	Synthese von Me,H(BTD) 109 und im Vergleich dazu Synthese von (BTD) 116.	44
Schema 4.4:	Zweistufige Bromierung von Me,H(BTD) 109 zu BrCH ₂ ,Br(BTD) 107.	45
Schema 4.5:	Benzyllische nucleophile Substitution an 107 zum Diether 106.....	45
Schema 4.6:	Suzukikreuzkupplung zu <i>n</i> PrOCH ₂ ,Me(BTD) 105.	46
Schema 4.7:	Reduktions-, Formylierungs- und Dehydratisierungssequenz zum Monomer <i>n</i> PrOCH ₂ ,Me(DIC) 94.	46
Schema 4.8:	Synthese des Polymerisationsinitiators 99.	47
Schema 4.9:	Vorgeschlagene intramolekulare Amidin-Koordination von 101 ähnlich der Koordination von Imin 132 in Komplex 133 und dessen damit verbundene bathochrome Verschiebung der IR-Schwingungsfrequenz. ^[108, 109]	52
Schema 4.10:	Polymerisation von Monomer <i>n</i> PrOCH ₂ ,Me(DIC) 94 in Anlehnung an Ito und Suginome <i>et al.</i> mit unterschiedlichen Initiator-Mischungen.	56
Schema 4.11:	Polymerisation von <i>p</i> Tol(DIC) 92 unter verschiedenen Bedingungen (vgl. Tabelle 4.2).....	60
Schema 4.12:	Versuchte funktionalisierende Kreuzkupplung von Br(BTD) 117 mit Heteroarylmetallspezies 138 (HME: Halogen-Metall-Austausch).....	64
Schema 4.13:	Negishi-Kupplung zu 4Cl-3Py(BTD) 143, nachfolgende Substitution und Reduktion.....	65
Schema 4.14:	Versuchte doppelte Formylierung von Diamin 146 (oberer Pfeil, grau), beobachtete Nebenreaktion zum Benzimidazol 149 (unterer Pfeil) (R = 4'- <i>N</i> -Pyrrolidino-3'-pyridyl).	66
Schema 4.15:	Versuchte Synthese von 4Cl-3Py(DIC) 152.	66
Schema 4.16:	Mögliche unkontrollierte Abreaktionen des Diisocyanids 152.	67
Schema 4.17:	Versuchte Synthese des Monomers 3Py(DIC) 136.....	68
Schema 4.18:	Versuchte Monomersynthese von Br(DIC) 159.....	69
Schema 4.19:	Synthese von Me,Br(DIC) 160.....	71
Schema 4.20:	Nitrierung von Veratrol 165 nach Wulfman <i>et al.</i> und das daraus zugängliche Monomer MeO,Br(DIC) 163.	73
Schema 4.21:	Synthese von HexO,Br(DIC) 164.	74
Schema 4.22:	Polymerisation von HexO,Br(DIC) 164 mit Initiator 99.	75
Schema 4.23:	Funktionalisierung von <i>poly</i> -164 durch übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplung.....	81
Schema 4.24:	Palladiumkatalysierte Borylierung von Br(BTD) 117 und HexO,Br(BTD) 173.....	84
Schema 4.25:	Formylierung von HexO,H(PDA) 171.	84

Schema 4.26:	Synthese von HexO,3Py(DIC) 183 ausgehend von HexO,Br(BTD) 173.....	85
Schema 4.27:	Polymerisation von HexO,3Py(DIC) 183 zu <i>poly</i> -HexO,3Py(DIC) <i>poly</i> -183.....	86
Schema 4.28:	Polymerisation von HexO,3Py(DIC) 183 mit Makroinitiatoren <i>penta</i> -92(Pd) und <i>deca</i> -92(Pd).	88
Schema 4.29:	Polymerisation von HexO,3Py(DIC) 183 unter Zugabe von Trifluoressigsäure.	90
Schema 4.30:	<i>N</i> -Oxidation von <i>deca</i> -92- <i>poly</i> -183 und <i>poly</i> -183(CF ₃ CO ₂ H) zu <i>deca</i> - <i>p</i> Tol(DIC)- <i>poly</i> -HexO,3Py-NO(DIC) <i>deca</i> -92- <i>poly</i> -187 und <i>poly</i> -HexO,3Py-NO(DIC) <i>poly</i> -187(CF ₃ CO ₂ H).	91
Schema 4.31:	Asymmetrische Allylübertragung von Allyltrichlorsilan 90 auf Benzaldehyd 13, katalysiert durch chirales Phosphoramid 188.....	93
Schema 4.32:	Durch chirale <i>N</i> -Oxid-Katalysatoren beschleunigte Allylierung von Benzaldehyd 13.93	
Schema 4.33:	Polychinoxalinkatalysierte asymmetrische Allylierung von Benzaldehyd 13.....	94
Schema 5.1:	Polymerisation von <i>p</i> Tol(DIC) 92 bei Raumtemperatur und unter Mikrowellenbestrahlung.	98
Schema 5.2:	Versuchte Funktionalisierung (PPF) von <i>poly</i> -HexO,Br(DIC) <i>poly</i> -164.....	99
Schema 5.3:	Polymerisation von HexO,3Py(DIC) 183 unter Zugabe von Additiven.	100
Schema 5.4:	Asymmetrische Allylierung von Benzaldehyd 13 mit helikal chiraalem Organokatalysator <i>poly</i> -HexO,3Py-NO(DIC) <i>poly</i> -187(CF ₃ CO ₂ H).	101
Schema 5.5:	Mögliche, schematisch dargestellte Zwischenstufen der Koordination und ersten Insertion von Diisocyaniden. Eventuell über die Gangselektivität der Polymerisation entscheidende Achsen (unten, rot).....	103
Schema 5.6:	Funktionalisierung von <i>poly</i> -HexO,Br(DIC) <i>poly</i> -164 in zwei Schritten.	104
Schema 5.7:	Synthese von Diisocyaniden durch Eliminierung von leicht zugänglichen Diazoniumchinoxalincarboxylaten.	106

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1.1:	Beispiel eines möglichen Zielmoleküls (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-1 einer asymmetrischen Synthese..	1
Abbildung 2.1:	Biaryle mit konfigurationsstabiler ((<i>P</i>)-21; 22) und konfigurationslabiler (23) Achse..	9
Abbildung 2.2:	Temperaturabhängigkeit der Atropisomerie (z.B. 24: 134.8 kJ/mol; 25: 124.3 kJ/mol; 26: 94.6 kJ/mol; 27: 90.8 kJ/mol). ^[19]	10
Abbildung 2.3:	Axial chirales 1,1'-Binaphthyl 31, BINOL 28, BINAP 29 und TRIP 30.....	11
Abbildung 2.4:	Von Schaus <i>et al.</i> eingesetzte BINOL-Derivate und erreichte Ausbeuten und Selektivitäten. ^[34]	14
Abbildung 2.5:	Deuteriertes Monomer 57 und das erhaltene Polymer <i>poly</i> -57.....	21
Abbildung 2.6:	Polyguanidin <i>poly</i> -66a und b und strukturverwandter atropisomerer Harnstoff 67. .	24
Abbildung 2.7:	Von Novak <i>et al.</i> eingesetzter Polymerisationskatalysator 71 mit der höchsten Selektivität.....	26
Abbildung 2.8:	Methacrylsäureester, deren helikale Polymere Hydrolysestabilität gegenüber Methanol zeigen.....	30
Abbildung 2.9:	Binaphthylinitiatoren 95-98 und deren Selektivitäten in der Polymerisation von Monomer 94 (Für (<i>P</i>)-97 wurden korrigierte Werte angegeben, die anderen Werte verringern sich analog).	33

Abbildung 2.10:	Kristallstruktur des lebenden Pentamers <i>oligo-92</i> (Pd) (links Sicht entlang der Helix, rechts senkrecht dazu). Die Atome des helikalen Rückgrats sind gelb eingefärbt, <i>p</i> Tolyl-Gruppen links zur Klarheit nicht abgebildet.	34
Abbildung 3.1:	Helikal chirales Polychinoxalin mit funktionalisierter 5,8-Substitution (rot).	37
Abbildung 3.2:	Angestrebte, funktionalisierte Polychinoxaline mit katalytisch aktiven Gruppen (links: Dialkylaminopyridin-, rechts: 3-Pyridyl- <i>N</i> -Oxid-Funktionalisierung).	38
Abbildung 4.1:	Literaturbekannte Monomere <i>p</i> Tol(DIC) 92 und <i>n</i> PrOCH ₂ ,Me(DIC) 94, die im Rahmen dieser Arbeit zu Vergleichszwecken synthetisiert wurden.	42
Abbildung 4.2:	Kristallstruktur von <i>p</i> Tol(BTD) 119.	43
Abbildung 4.3:	Ausschnitt eines ¹ H-NMR-Spektrums (CHCl ₃) einer Mischung aus 99 und 101 bei 300 K (unten) und 233 K (oben): Signale des Monophosphinkomplexes 101 in rot, des Diphosphinkomplexes 99 in blau und des Phosphanoxides 131 in grün.	48
Abbildung 4.4:	Hochfeldausschnitt des ¹ H-NMR-Spektrums (CHCl ₃) der Mischung aus 101 und 99, frisch abgefüllt (unten) und nach 120 h in Lösung (oben), Signale des Monophosphan-Komplexes 101 in rot, Dublett (² J _{H,P} = 13 Hz) der Methylgruppen des Dimethylphenylphosphanoxids 131 in grün.	49
Abbildung 4.5:	Ausschnitte aus zeitaufgelösten ¹ H-NMR-Spektren eines Gemisches von 99 und 101, links der Bereich der <i>p</i> Tolyl-Methylgruppen, rechts der Bereich der Methylgruppen des Phosphanoxids 131 (d, 1.77 ppm, ² J _{H,P} = 13 Hz) und eine der diastereotopen Methylgruppen des Phosphans in 99 (brd, 1.67 ppm, ² J _{H,P} = 10.7 Hz).	49
Abbildung 4.6:	Zeitaufgelöste ³¹ P-NMR-Spektren (CHCl ₃) eines Gemischs von 99 und 101. AB-Spinsystem des Diphosphan-Komplexes 99 hochfeld (-14.2 und -10.6 ppm, ² J _{P,P} = 399 Hz), Singulett des Monophosphan-Komplexes 101 bei 3.4 ppm und Singulett des Phosphanoxids 131 tieffeld (33.8 ppm).	50
Abbildung 4.7:	Verlauf der Integrale der Signale im zeitaufgelösten ³¹ P-Spektrum in Abbildung 4.6 (Phosphanoxid 131 grün, Monophosphan-Komplex 101 rot, Diphosphan-Komplex 99 blau).	51
Abbildung 4.8:	Ausschnitt des ¹ H- ³¹ P-HMBC-Spektrums von Monophosphan-Komplex 101 für J _{H,P} = 5 Hz (In den Kästen sind jeweils in grün die den Kreuzsignalen zugeordneten Kopplungspfade dargestellt).	53
Abbildung 4.9:	Aus dem Binaphthylinitiator 97 erhaltene Oligomere 97- <i>oligo-94</i> , sowie die nach 2002 von Ito <i>et al.</i> eingesetzten Initiatoren 101, 99, 134 und 100.	55
Abbildung 4.10:	GPC Chromatogramm von <i>poly-94</i> vor (schwarz) und nach (rot) der versuchten Aufreinigung durch präparative GPC.	57
Abbildung 4.11:	CD-Spektren der aus den unterschiedlichen Polymerisation (vgl. Tabelle 4.1) erhaltenen <i>poly-n</i> PrOCH ₂ ,Me(DIC) <i>poly-94</i> (mit Phosphan-Zusatz schwarz, ohne Phosphanzusatz (85/15) rot).	57
Abbildung 4.12:	Monomere <i>p</i> Tol(DIC) 92 (Polymerisation in 5 Tagen) und <i>n</i> PrOCH ₂ ,Me(DIC) 94 (Polymerisation innerhalb 18 Stunden).	59
Abbildung 4.13:	CD-Spektren von <i>poly-p</i> Tol(DIC) <i>poly-92</i> , erhalten aus Polymerisationen unter verschiedenen Bedingungen (vgl. Tabelle 4.2).	62
Abbildung 4.14:	Angestrebte, funktionalisierte Monomere 135 und 136 im Vergleich zu 92.	63
Abbildung 4.15:	Mesomere Grenzstrukturen für Monomer 159, rechts die vermeintlich stabilere.	70
Abbildung 4.16:	Prinzip der Stabilisierung von akzeptorsubstituierten Monomeren durch kovalent angebrachte Donoren (A: Akzeptor, D: Donor).	70
Abbildung 4.17:	CD-Spektrum von <i>poly-Me,Br</i> (DIC) <i>poly-160</i> (M/l:40/1; M _p : 1394 g/mol), im Vergleich dazu CD-Spektrum des Initiators 99.	72

Abbildung 4.18:	NMR-Spektrum von <i>poly</i> -HexO,Br(DIC) <i>poly</i> -164 (M/I: 50/1; M_p (GPC): 19200; DP: 38).....	76
Abbildung 4.19:	CD-Spektren von <i>poly</i> -164 mit unterschiedlichen M/I-Verhältnissen (50/1 rot, 100/1 schwarz).....	77
Abbildung 4.20:	CD-Spektrum (in CHCl ₃) von <i>poly</i> -164 vor (schwarz) und nach (rot) Erhitzen in CHCl ₃ für 88 Stunden.	79
Abbildung 4.21:	CD-Spektrum (in CHCl ₃) von <i>poly</i> -164 vor (schwarz) und nach (rot) Erhitzen in THF für 88 Stunden.	80
Abbildung 4.22:	CD-Spektren (in Dioxan) zur Racemisierung von <i>poly</i> -164 in Dioxan (Ausgangszustand schwarz, 16 Stunden Rückfluss blau, 82 Stunden Rückfluss rot, 66 Stunden 60°C grün).	80
Abbildung 4.23:	CD-Spektrum von <i>poly</i> -183 (M/I:60/1, rechts), im Vergleich zu <i>poly</i> -92 (links).....	87
Abbildung 4.24:	Vergleichende CD-Spektren der mit Makroinitiatoren erhaltenen Blockcopolymere (Mit Initiator 101 schwarz, Pentamer-Initiator rot, Decamer-Initiator blau).	88
Abbildung 4.25:	CD-Spektrum von <i>poly</i> -183, erhalten unter Zugabe von CF ₃ CO ₂ H (grün, im Vergleich zu den Blockcopolymeren aus Abbildung 4.24).	90
Abbildung 4.26:	CD-Spektren der polymeren <i>N</i> -Oxide <i>poly</i> -HexO,3Py-NO(DIC) <i>deca</i> -92- <i>poly</i> -187 (links) und <i>poly</i> -187(CF ₃ CO ₂ H) (rechts, jeweils rot im Vergleich zu den nicht-oxidierten Vorläufern in schwarz).	92
Abbildung 5.1:	Literaturbekannte Monomere <i>n</i> PrOCH ₂ ,Me(DIC) 94 und <i>p</i> Tol(DIC) 92 sowie Polymerisations-Initiator 99 und 101.	97
Abbildung 5.2:	Instabile funktionalisierte Monomere der 1. Generation.	98
Abbildung 5.3:	Alkyl- und alkoxystabilisierte Monomere der 2. Generation.	99
Abbildung 5.4:	CD-Spektren von <i>poly</i> -HexO,3Py(DIC) <i>poly</i> -183 und <i>poly</i> -183(CF ₃ CO ₂ H).....	100
Abbildung 5.5:	Unterschiedlich denkbare Achsenkonfigurationen in <i>poly</i> -HexO,3Py-NO(DIC) <i>poly</i> -187.	105
Abbildung 5.6:	Von Johnston <i>et al.</i> als chirale Brønsted-Säure eingesetztes Bischinolin 191, das katalytisch inaktive Derivat 192 und eine mögliche helikal chirale Polychinoxalin-Brønsted-Säure <i>poly</i> -193.....	105
Abbildung 5.7:	Auf Basis von <i>poly</i> -HexO,2Py(DIC) <i>poly</i> -194 denkbarer Komplex als stereoregulärerer Mehrzentren-Metallkatalysator.....	106
Abbildung 6.1:	GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum bei verschiedenen Konzentrationen (rechts, 4.13 und 2.06 mg/100 mL CHCl ₃) von <i>poly</i> -94 (M/I = 40) aus einer Polymerisation mit Phosphanzugabe.	145
Abbildung 6.2:	GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 4.46 mg/100 mL CHCl ₃) von <i>poly</i> -94 (M/I = 40) aus einer Polymerisation ohne Phosphanzugabe.....	146
Abbildung 6.3:	GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 2.55 mg/100 mL CHCl ₃) von <i>poly</i> -94 (M/I = 40) aus einer Polymerisation unter Mikrowellenbestrahlung ohne Phosphanzugabe.	147
Abbildung 6.4:	GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 4.0 mg/100 mL CHCl ₃) von <i>poly</i> -92 (M/I = 40) aus einer Polymerisation bei Raumtemperatur.	148
Abbildung 6.5:	GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 3.8 mg/100 mL CHCl ₃) von <i>poly</i> -92 (M/I = 40) aus einer Polymerisation bei 60°C.	149
Abbildung 6.6:	GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 8.6 mg/250 mL CHCl ₃) von <i>poly</i> -92 (M/I = 40) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.....	150
Abbildung 6.7:	CD-Spektrum (4.25 mg/100 mL CHCl ₃) vom lebenden Decamer <i>deca</i> -92(Pd) (M/I = 10), erhalten aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.	151

Abbildung 6.8:	GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 10.1 mg/250 mL CHCl ₃) von <i>poly</i> -160 (M/I = 40) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.	152
Abbildung 6.9:	GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 16.5 mg/250 mL CHCl ₃) von <i>poly</i> -164 (M/I = 50) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.	153
Abbildung 6.10:	GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 8.2 mg/100 mL CHCl ₃) von <i>poly</i> -164 (M/I = 100) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.	154
Abbildung 6.11:	GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 5.1 mg/50 mL CHCl ₃) von <i>poly</i> -183 (M/I = 60) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.	155
Abbildung 6.12:	GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 3.9 mg/50 mL CHCl ₃) von <i>penta</i> -92- <i>poly</i> -183 (M/I = 60) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.	156
Abbildung 6.13:	GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 3.9 mg/50 mL CHCl ₃) von <i>deca</i> -92- <i>poly</i> -183 (M/I = 60) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.	157
Abbildung 6.14:	GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 4.8 mg/50 mL CHCl ₃) von <i>poly</i> -183 (M/I = 60) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung und Zugabe von Trifluoressigsäure.	158
Abbildung 6.15:	CD-Spektrum von <i>poly</i> -164 (16.5 mg/250 mL CHCl ₃ , M/I = 50), polymerisiert bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung vor (schwarz) und nach (rot) 88 Stunden Rückfluss in CHCl ₃	159
Abbildung 6.16:	CD-Spektrum von <i>poly</i> -164 (16.5 mg/250 mL CHCl ₃ , M/I = 50), polymerisiert bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung vor (schwarz) und nach (grün) 88 Stunden Rückfluss in THF.	160
Abbildung 6.17:	CD-Spektrum von <i>poly</i> -164 (8.9 mg/100 mL Dioxan, M/I = 50) polymerisiert bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung vor (schwarz) und nach 66 Stunden bei 60°C (grün); nach 16 Stunden Rückfluss (blau) und 82 Stunden Rückfluss (rot) in Dioxan.	160
Abbildung 6.18:	CD-Spektrum (3.16 mg/100 mL CHCl ₃) von <i>deca</i> -92- <i>poly</i> -187, erhalten aus der N-Oxidation von <i>deca</i> -92- <i>poly</i> -183.	163
Abbildung 6.19:	CD-Spektrum (3.17 mg/100 mL CHCl ₃) von <i>poly</i> -187(CF ₃ CO ₂ H), erhalten aus der N-Oxidation von <i>poly</i> -183(CF ₃ CO ₂ H).	164

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2.1:	In der Allylierung mit Allyltributylstannan 32 (Schema 2.2) eingesetzte BINOL-basierte Katalysatoren, Bedingungen und Ausbeuten.	12
Tabelle 4.1:	Untersuchte Initiator-Mischungen und Polymerisationsergebnisse.	56
Tabelle 4.2:	Reaktionsbedingungen der Polymerisationen von <i>p</i> Tol(DIC) 92.	61
Tabelle 4.3:	Unterschiedliche Polymerisationsbedingungen von HexO ₂ Br(DIC) 164.	76
Tabelle 4.4:	Untersuchte Funktionalisierungsbedingungen von <i>poly</i> -164 durch Suzuki-Kreuzkupplung.	81
Tabelle 4.5:	Reaktionsbedingungen der asymmetrischen Allylierung von Benzaldehyd 13 mit helikal chiralen Polychinoxalinen.	94
Tabelle 6.1:	Untersuchte Reaktionsbedingungen für die Funktionalisierung von <i>poly</i> -164.	161
Tabelle 6.2:	Bedingungen der Allylierung von Benzaldehyd 13 mit Allyltrichlorsilan 90.	165

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

(BTD)	Benzothiadiazol
(DIC)	Diisocyanid
(PDA)	Phenylendiamin
(PDA-CHO)	<i>N,N'</i> -Bisformyl-1,2-phenylendiamin
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
BIPHEP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-biphenyl
DABN	Diaminobinaphthyl
DIPT	Diisopropyltartrat
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMEA	Dimethylethylamin
DPEN	1,2-Diphenylethylendiamin
dppf	Bis(diphenylphosphino)ferrocen
EE	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
GPC	Gelpermeationschromatographie
MeOH	Methanol
MW	Mikrowellen
NOE	Kern-Overhauser-Effekt
PE	Petrolether
PEPPSI TM -IPr	Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation, Stabilisation and Initiation TM
PPF	Postpolymerisation Functionalisation
PPY	4-Pyrrolidinopyridin
PS-Std.	Polystyrol-Standard
rt	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TRIP	3,3'-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl-hydrogenphosphat

1 Motivation

Die gezielte Synthese chiraler, enantiomerenreiner Verbindungen, wie z.B. (2*S*,3*R*)-**1**, stellt in der organischen Chemie eine besondere Herausforderung dar. Zusätzlich zum gezielten Aufbau des Kohlenstoffgerüsts und einer entsprechenden relativen räumlichen Ausrichtung von funktionellen Gruppen (z.B. die *syn*-Anordnung der Methyl- und der *n*Butyl-Gruppe in **1**) kommt hier eine zu einem Bezugssystem eindeutige Anordnung aller Atome im Raum als Anforderung hinzu (z.B. (2*S*,3*R*)-**1** in Abbildung 1.1). Nur diese unterscheidet zwei Enantiomere, verbunden mit einer mitunter dramatisch unterschiedlichen Wirkung auf biologische Systeme, welche selbst wiederum aus chiralen Strukturen bestehen.

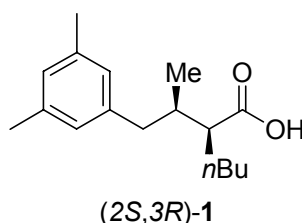
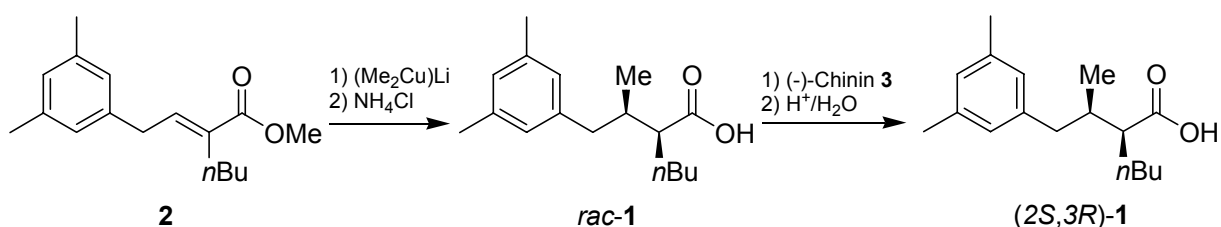


Abbildung 1.1: Beispiel eines möglichen Zielmoleküls (2*S*,3*R*)-**1** einer asymmetrischen Synthese.

Ein Zugang zu chiralen Verbindungen ist die Synthese eines äquimolaren Enantiomerengemisches, dem Racemat, welches dann mit Hilfe eines chiralen Hilfsstoffs in die beiden Enantiomere getrennt werden kann (sog. Racematspaltung). Dabei handelt es sich gerade bei komplexeren Strukturen häufig nicht um das Zielmolekül selbst, sondern um eine Zwischenstufe der Synthese. An geeigneter Stelle wird dann die Synthese für die Racematspaltung quasi unterbrochen. Diese Synthesemethode ist meist die verlustreichste (unökonomischste), da bei der Trennung 50% des Materials, das ungewünschte Enantiomer, aufgegeben werden. Ein Synthesevorschlag zur Herstellung von (2*S*,3*R*)-**1** über eine Racematspaltung zeigt

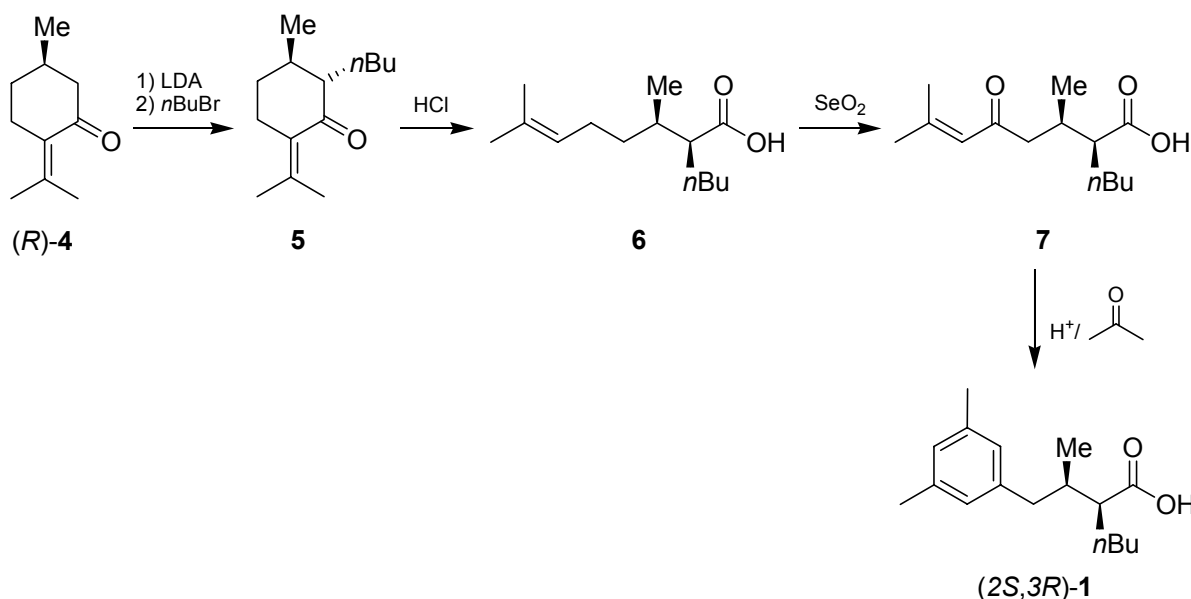
Schema 1.1. Hierbei wird im letzten Schritt die racemische Säure *rac*-1 mit Hilfe eines chiralen Alkaloids **3** durch Kristallisation getrennt.^[1, 2]

Um die Effektivität zu steigern, kann unter Umständen durch zusätzliche Stufen das ungewünschte Enantiomer wieder in ein Racemat überführt werden, im Hinblick auf die Wirkung in biologischen Systemen besteht bei Zielmolekülen im Wirkstoffsektor zumindest eingeschränkter Bedarf an beiden Enantiomeren einer Substanz. Eine verlustlosere Ausnahme stellt die dynamisch kinetische Racematspaltung dar, bei der die Enantiomere des zu trennenden Racemats schneller ineinander übergehen (bzw. überführt werden) als der diskriminierende Schritt ist. Hier besteht die Möglichkeit, mehr als 50% des gewünschten Enantiomers zu erhalten bzw. umzusetzen.^[3]



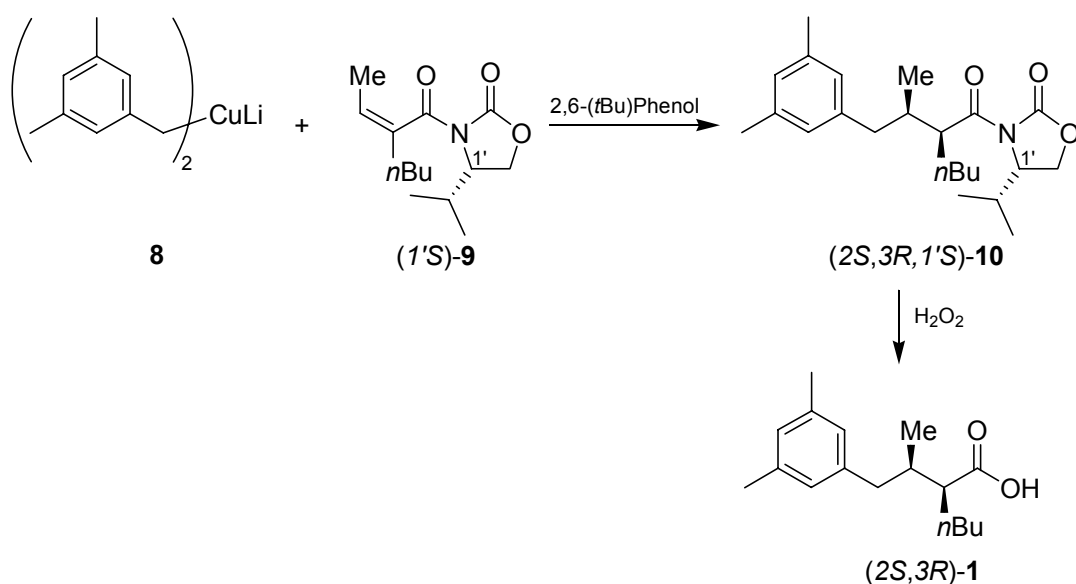
Schema 1.1: Vorschlag zur Darstellung von Zielmolekül (2*S*,3*R*)-1. Die Umsetzung des Michael-Akzeptors **2** erfolgt dabei lediglich diastereoselektiv^[2] mit nachgeschalteter Racematspaltung^[1] des *syn*-Diastereomers *rac*-1 mit Hilfe von (-)-Chinin **3**.

Anstatt den chiralen Hilfsstoff, meist eine natürlich enantiomerenrein vorkommende Substanz, in der Racematspaltung einzusetzen, setzt der *ex-chiral-pool* Ansatz diesen als Ausgangsmaterial an den Anfang der Synthese. Dadurch kann die komplette Synthese auf das gewünschte Ziel-Enantiomer ausgerichtet werden. Alle nachfolgenden nicht (vollständig) stereoselektiven Syntheseschritte erzeugen Nebenprodukte mit unterschiedlicher relativer Konfiguration, was sie prinzipiell abtrennbar und für biologische Studien ebenfalls interessant macht. Durch die begrenzte strukturelle Breite enantiomerenreiner Naturstoffe werden jedoch häufig zusätzliche Stufen nötig, um das Synthesziel zu erreichen. Schema 1.2 zeigt einen Synthesevorschlag für (2*S*,3*R*)-1 ausgehend von dem natürlich vorkommenden (*R*)-Pulegon **4**.^[4, 5]



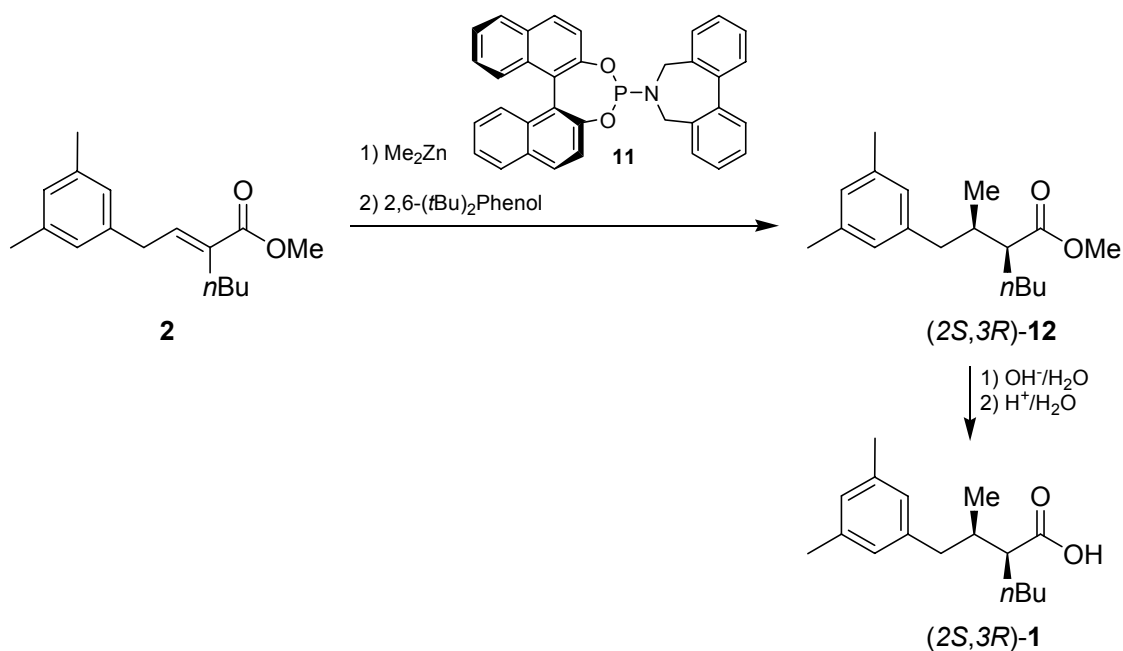
Schema 1.2: Vorschlag zur Darstellung des Zielmoleküls (2S,3R)-1 mittels *ex-chiral-pool* Synthese ausgehend von dem Monoterpen Pulegon (R)-4 mittels Alkylierung,^[5] saurer Öffnung von 5,^[4] allylischer Oxidation von 6 und Cyclisierung.^[6]

Steht der chirale Hilfsstoff nicht am Anfang der Synthese, sondern wird im Zuge der Transformationen eingeführt, um in einem symmetriebrechenden Schritt Stereoselektivität zu induzieren um einige Schritte später wieder abgespalten zu werden, so spricht man von einer *auxiliarbasierten* Synthese. Wie auch bei der *ex-chiral-pool* Synthese spielen die Verfügbarkeit und der Preis des Auxiliars eine zentrale Rolle. Die Eignung eines Auxiliars wird darüber hinaus durch das Maß der induzierten Selektivität, die einfache Anbringung und eine rückstandsfreie Abspaltung maßgeblich beeinflusst. Besonders elegant sind hierbei Auxiliare, deren Abspaltung direkt mit einer Funktionalisierung kombinierbar ist. Schema 1.3 zeigt einen auxiliarbasierten Synthesevorschlag für (2S,3R)-1, in dem das Auxiliar bereits im Vorläufer 9 angebunden wurde und in der letzten Stufe abgespalten wird.^[7, 8]



Schema 1.3: Vorschlag zur Darstellung von (2S,3R)-**1** über eine auxiliarbasierte diastereoselektive Cuprat-Addition von **8** an Intermediat (1'S)-**9** als Schlüsselschritt.^[7, 8]

Wird das chirale Auxiliar während des symmetriebrechenden Schritts nur temporär an das Substrat gebunden und aus dem Reaktionszyklus unverändert zurückerhalten, und kann somit substöchiometrisch eingesetzt werden, so spricht man von asymmetrischer Katalyse. Je nach benötigter Menge des Katalysators und dessen Selektivität, ein Stereoisomer des Produkts zu erzeugen, kann nun der Preis des Auxiliars eine untergeordnetere Rolle spielen. Schema 1.4 zeigt eine Möglichkeit eines asymmetrisch katalysierten Zugangs zu (2S,3R)-**1**.^[9]



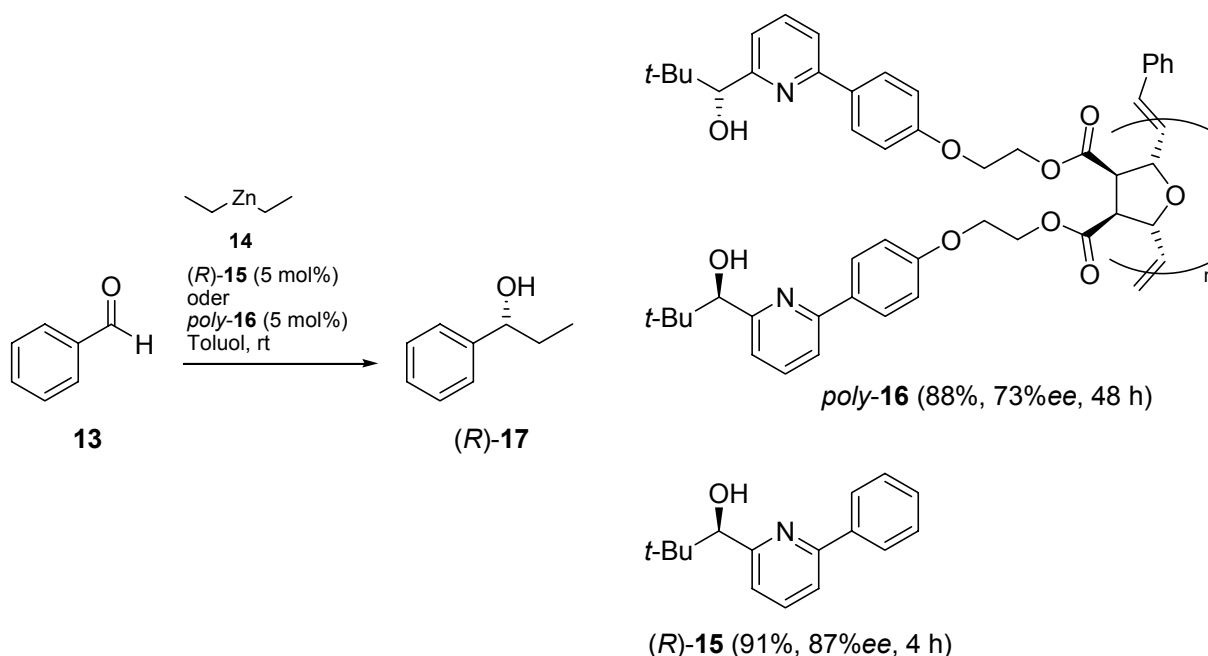
Schema 1.4: Vorschlag zur Darstellung von (2S,3R)-**1** mittels asymmetrisch katalysierter Michaeladdition von Dimethylzink an **2**.^[9]

Ein Großteil der in der asymmetrischen Katalyse etablierten Katalysatoren werden als Homogenkatalysatoren in derselben Phase wie die Substrate eingesetzt, diese werden nach der Reaktion der Katalysator nur selten vollständig zurückerhalten oder gehen durch die Aufarbeitung sogar komplett verloren. Viele Katalysatoren müssen durch zusätzliche Syntheseschritte modifiziert werden, um für ein spezielles Substrat maximale Selektivität zu erzielen. Dann wird auch in der asymmetrischen Katalyse eine Rückgewinnung dieser wertvollen Katalysatoren interessant.

Zur Rückgewinnung von Homogenkatalysatoren gibt es verschiedene Ansätze, einer davon basiert auf der im Allgemeinen leichten Abtrennbarkeit von Polymeren aus Reaktionslösungen.^[10-13] Diese können aufgrund ihres hydrodynamischen Volumens durch Ultrafiltration oder ihrer begrenzten Löslichkeit in bestimmten Lösungsmitteln durch Ausfällen abgetrennt und so zurückgewonnen werden.

Soll ein asymmetrischer Katalysator an ein Polymer angebunden werden, so ergeben sich unterschiedliche systematische Probleme: Wird ein katalytisch aktives Zentrum pro Polymerkette immobilisiert, so wird die benötigte Masse an Katalysator sehr groß und die Reaktion wird atomunökonomisch.

Werden mehrere katalytisch aktive Stellen an einem Polymer realisiert, so kann deren Aktivität durch die Überstruktur des tragenden Polymers stark beeinflusst werden. Polymere weisen in Lösung häufig eine *random-coil* Struktur auf, wodurch katalytisch aktive Zentren tief in einem Polymerknäuel verborgen sein können und so kaum für die katalysierte Reaktion zur Verfügung stehen. Die uneinheitliche Mikroumgebung kann darüber hinaus negativ auf die Selektivität des Katalysators wirken. Der in Schema 1.5 gezeigte polymere Katalysator *poly-16* zeigt sowohl niedrigere Aktivität (88% Ausbeute in 48 Stunden gegenüber 91% in 4 Stunden) als auch geringere Selektivität (73%*ee* zu 87%*ee*) im Vergleich zu dem niedermolekularen Analogon **15**.^[14, 15]

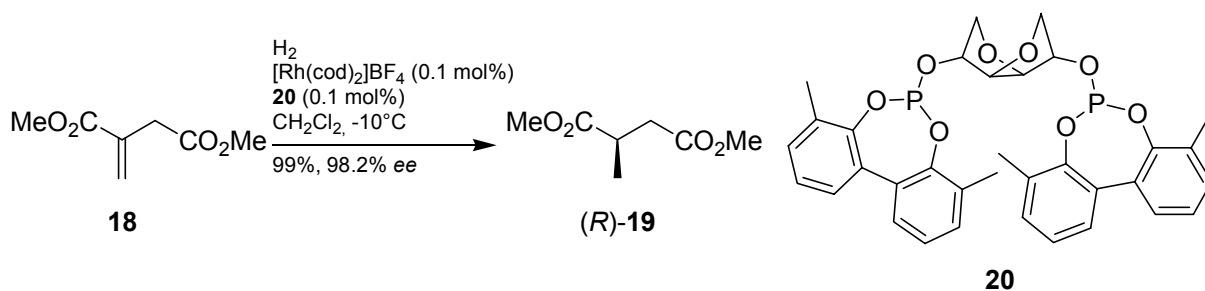


Schema 1.5: Addition von Diethylzink **14** an Benzaldehyd **13** mit polymergebundenem chiralem Ligand *poly-16*. Im Vergleich dazu ein strukturanaloger niedermolekularer Ligand **15**.

Dieser Effekt sollte bei stereoregulären Polymeren, die in Lösung eine einheitliche Überstruktur ausbilden, deutlich geringer ausgeprägt sein. Dadurch ist die Umgebung jedes katalytisch aktiven Zentrums gleich, die Reaktivität wird auf gleiche Art und Weise beeinflusst. Besitzt das Polymer zusätzlich zu stereogenen Elementen im Monomer in Lösung eine chirale stereoreguläre Überstruktur, so besteht die Möglichkeit, dass die Selektivität des chiralen Katalysators durch diese Überstruktur positiv (*matched*) wie negativ (*mismatched*) beeinflusst wird.

Ein eleganter Weg, einer selektivitätssenkenden Wechselwirkung zwischen chiralem Polymer und katalytisch aktivem Zentrum vorzubeugen, ist der Einsatz von dynamisch stereogenen (stereolabilen) Elementen am Ort der Katalyse. Das chirale Polymer übernimmt dann mittelbar die stereoinduzierende Funktion; dies erfordert eine möglichst intensive Wechselwirkung zwischen Polymer-Überstruktur und Katalysezentrum.

Auf niedermolekularer Ebene wurde die Beeinflussung von stereolabilen Elementen durch ein chirales „Rückgrat“ bereits beobachtet. Reetz *et al.* konnten mit dem Liganden **20** in der rhodiumkatalysierten Hydrierung von Itaconsäureester **18** hohe Enantiomerenüberschüsse erzielen.^[16] Dabei kommt es in **20** zu einer „Kontrolle“ der stereolabilen Biarylachsen im Phosphitteil durch den zentralen, D-Mannose abgeleiteten Baustein (Schema 1.6).



Schema 1.6: Asymmetrische, rhodiumkatalysierte Hydrierung von Itaconsäureester **18** mit Mannose abgeleitetem Bisphosphit-Ligand **20** nach Reetz *et al.*^[16]

Würde nun das Mannosefragment durch ein stereoreguläres chirales Polymer ersetzt, so sollte ebenfalls eine Beeinflussung der stereogenen Biarylachse zu erwarten sein, bei gleichzeitiger vereinfachter Katalysatorabtrennung.

In dieser Arbeit soll ein für die Kontrolle von labilen stereogenen Elementen geeignetes, stereoreguläres Polymersystem gefunden und dessen Eignung als asymmetrischer Katalysator untersucht werden.

2 Stand der Forschung

2.1 Biarylachsen als stereogenes Element in asymmetrischen Katalysatoren

Zunächst sollen etablierte asymmetrische Katalysatoren vorgestellt werden, die Biarylachsen als stereogenes Element tragen. Zu unterscheiden sind hierbei Katalysatoren mit konfigurationsstabilen Biaryleinheiten (*atropos*, von griechisch *a* = nicht und *tropos* = Drehung; nach *Atropos*, der ältesten der drei Moirai; z.B. **21** und **22** in Abbildung 2.1) und solche, in denen eine konfigurationslabile Biarylachse vorliegt (*tropos*, **23** in Abbildung 2.1).^[17, 18] In letzterem Fall muss ein asymmetrischer Katalysator weitere stereogene Elemente beinhalten, im ersten Fall ist dies nicht zwingend erforderlich, da konfigurationsstabile Biarylachsen axial chiral sein können, indem sie in 2,2'-Position unterschiedlich substituiert sind (vgl. (*P*)-**21**).

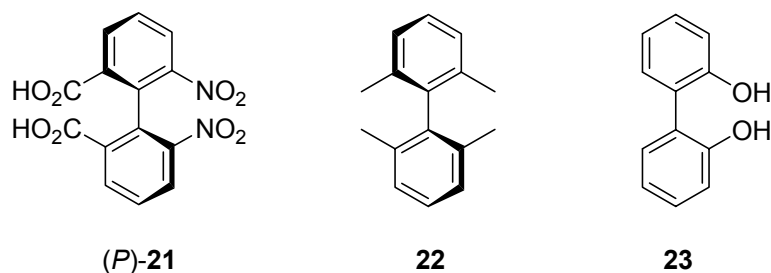


Abbildung 2.1: Biaryle mit konfigurationsstabiler ((*P*)-**21**; **22**) und konfigurationslabiler (**23**) Achse.

Eine Substanz weist definitionsgemäß Atropisomerie auf, wenn die Rotation um eine Einfachbindung derart gehindert ist, dass die Halbwertszeit eines Atropisomers mindestens 1000 Sekunden beträgt.^[17] Damit ist die Eigenschaft der Atropisomerie temperaturabhängig (Abbildung 2.2). Dies ermöglicht es, gezielt eine eventuell nicht einheitlich konfigurierte Achse durch Erwärmen zu atropisomerisieren, um dann schließlich durch Abkühlen wieder Konfigurationsstabilität zu erreichen (*annealing*).

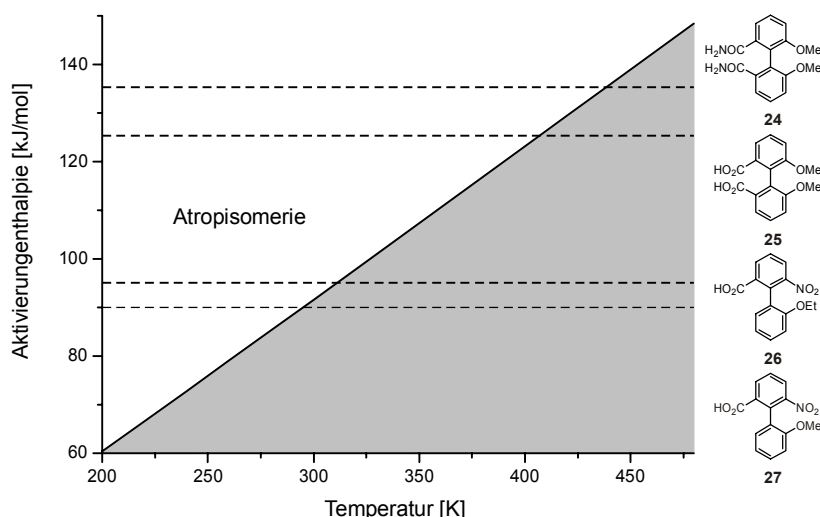


Abbildung 2.2: Temperaturabhängigkeit der Atropisomerie (z.B. **24**: 134.8 kJ/mol; **25**: 124.3 kJ/mol; **26**: 94.6 kJ/mol; **27**: 90.8 kJ/mol).^[19]

In der Regel ist eine doppelt ortho-substituierte Biarylachse frei drehbar, eine vierfach substituierte Achse ist bei Raumtemperatur quasi immer konfigurationsstabil. Bei drei nicht-Wasserstoff-Substituenten wird Atropisomerie beobachtet, jedoch ist eine konfigurative Labilität bei erhöhten Temperaturen nicht ausgeschlossen.^[18]

2.1.1 Axial chirale Katalysatoren mit konfigurationsstabilen Biarylachsen am Beispiel BINOL **28**

Die meisten axial chiralen Katalysatoren basieren auf einer konfigurationsstabilen Binaphthyleinheit (z.B. BINOL **28**^[20-22], BINAP **29**^[23], TRIP **30**^[24], Abbildung 2.3). Der zugrunde liegende Grundkörper 1,1'-Binaphthyl **31** besitzt eine Rotationsbarriere von 101 kJ/mol (bestimmt bei 317 K (44°C), dies entspricht einer Halbwertszeit von ~4600 Sekunden = 77 Minuten). Durch Substituenten in 2,2'-Position wird diese Barriere stark erhöht. BINOL **28**, einer der bekanntesten axial chiralen Liganden für asymmetrische Übergangsmetallkatalysatoren besitzt eine Rotationsbarriere von 158 kJ/mol (Halbwertszeit bei 100°C: $1.2 \cdot 10^9$ Sekunden = 37.8 Jahre).

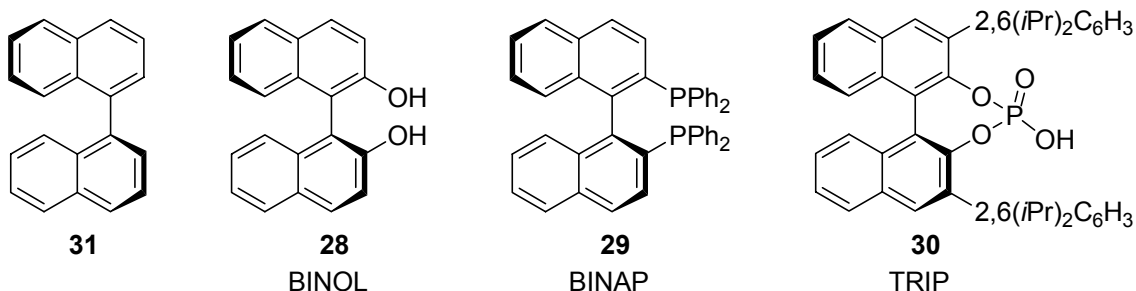
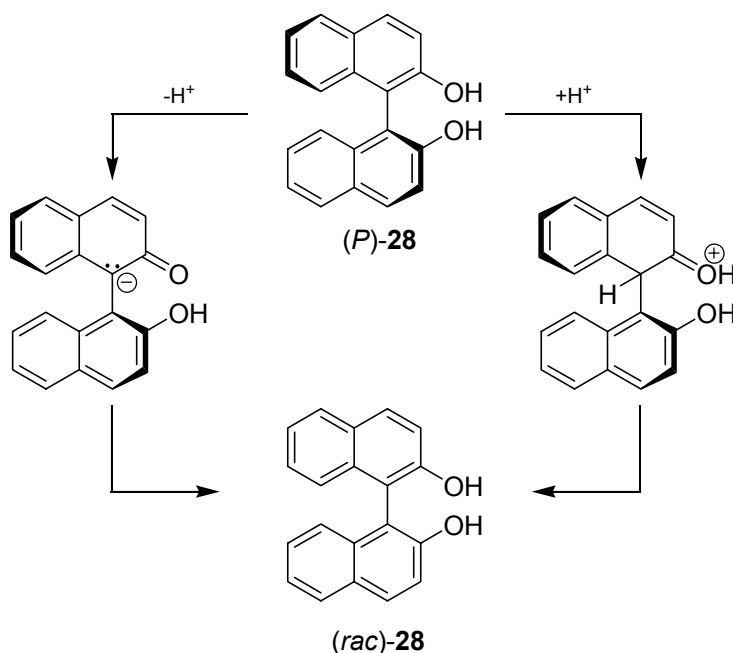


Abbildung 2.3: Axial chirales 1,1'-Binaphthyl **31**, BINOL **28**, BINAP **29** und TRIP **30**.

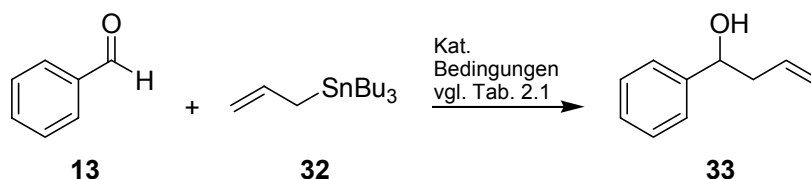
Diese rein thermisch bestimmte Atropisomerisierungsbarriere wird durch die Reaktionsbedingungen stark beeinflusst. Im Fall von BINOL **28** steigt die Racemisierungsrate in basischer ebenso wie in saurer Lösung stark an. Dabei spielt der auf beiden Wegen mögliche, hohe sp^3 -Hybridisierungscharakter an C1 eine entscheidende Rolle (Schema 2.1).



Schema 2.1: Racemisierung von BINOL **28** unter basischen (links) und sauren (rechts) Bedingungen.

Eingesetzt wird BINOL **28** jedoch hauptsächlich als Ligand für lewissaure Hauptgruppen- und frühe Übergangsmetalle, durch die Koordination an das lewissaure Metallzentrum wird die Rotationsbarriere weiter erhöht. In dieser Form ist eine Vielzahl von asymmetrischen Katalysen mit BINOL-Metallkomplexen durchgeführt worden (z.B. Oxidations-, Reduktions-, Aldol-, Diels-Alder- und En-Reaktionen), Schema 2.2 zeigt beispielhaft die Allylierung von Benzaldehyd **13**. Dabei

dient der lewissaure Katalysator zur Aktivierung des Aldehyds gegenüber dem Nucleophil Allyltributylstannan **32**.



Schema 2.2: Allylierung von Benzaldehyd **13** mit Allyltributylstannan **32** katalysiert durch BINOL-Metallkomplexe (vgl. Tabelle 2.1).

Für diese Reaktion sind von verschiedenen Arbeitsgruppen unterschiedliche Katalysatoren unter diversen Bedingungen eingesetzt worden. Folgende Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Varianten allein für unmodifiziertes BINOL **28**.

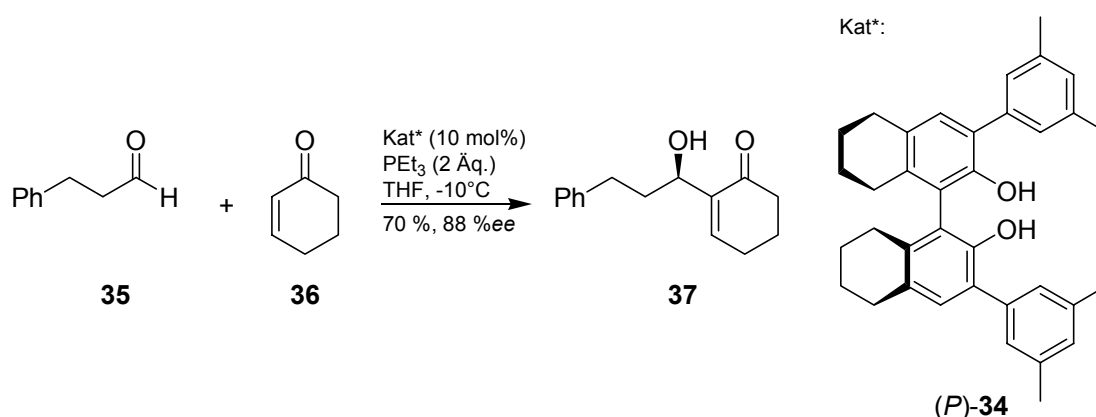
Tabelle 2.1: In der Allylierung mit Allyltributylstannan **32** (Schema 2.2) eingesetzte BINOL-basierte Katalysatoren, Bedingungen und Ausbeuten.

#	Katalysator	Bedingungen	Ausbeute [% (%ee)]
0	$\text{TiCl}_2(\text{OiPr})_2$ (20 mol%)	MS 4Å, CH_2Cl_2 , -20°C - rt, 48 h	0
1	(<i>P</i>)- 28 / $\text{TiCl}_2(\text{OiPr})_2$ (1/1, 20 mol%)	MS 4Å, CH_2Cl_2 , rt, 48 h	96 (82, <i>S</i>) ^[25]
2	(<i>M</i>)- 28 / $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (1/1, 10 mol%) ^a	MS 4Å, CH_2Cl_2 , -20°C , 70 h	88 (95, <i>R</i>) ^[26]
3	(<i>P</i>)- 28 / $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (2/1, 10 mol%)	CH_2Cl_2 , -20°C , <i>i</i> PrSSiMe ₃ , -20°C , 5-8 h	91 (97, <i>S</i>) ^[27]
4	(<i>P</i>)- 28 / $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (2/1, 10 mol%)	MS 4Å, Et_2O , -20°C , 24 h	40 (87, <i>S</i>) ^[28]
5	(<i>P</i>)- 28 / $\text{Zr}(\text{OiPr})_4$ (1/1, 20 mol%)	<i>i</i> PrOH, MS 4Å, CH_2Cl_2 , -40°C , 6 h	79 (93, <i>S</i>) ^[29]
6	(<i>P</i>)- 28 / InCl_3 (1/1, 20 mol%)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (222mol%), rt, 20 h	53 (83, <i>S</i>) ^[30]
7	(<i>M</i>)- 28 (50% ee)/ $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (1/1, 10 mol%) ^a	MS 4Å, CH_2Cl_2 , -20°C , 12 h	99 (88, <i>R</i>) ^[31]
8	<i>rac</i> - 28 / $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (1/1, 20 mol%)	MS 4Å, CH_2Cl_2 , -78°C – -23°C , 70 h	65 (0) ^[32]
9	<i>rac</i> - 28 / $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (1/1, 20 mol%)	MS 4Å, CH_2Cl_2 , -23°C , 70 h (<i>S,S</i>)-DIPT (30 mol%), $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (10 mol%)	63 (91, <i>S</i>)

a: Über MS 4Å erhitzt

Es hatte sich herausgestellt, dass eine Vorbehandlung des Katalysators (Tabelle 2.1, Eintrag 2) gegenüber einer *in-situ* Erzeugung (Eintrag 1) vorteilhaft sein kann. Die ansonsten langsame Reaktion kann durch Zugabe des „Stannylophils“ TMS-SiPr beschleunigt werden (Eintrag 3). Auch andere Zentralmetalle wurden untersucht (Einträge 4-6), unter anderem eine Variante auf Basis von Indiumtrichlorid, die in wässrigem Milieu durchgeführt werden kann. Keck *et al.* stellten fest, dass in der titankatalysierten Variante (Eintrag 7) BINOL **28** mit lediglich 50 %ee das Katalyseprodukt mit 88 %ee erzeugen konnte. Dieser positive nicht-lineare Effekt (NLE) ist bei BINOL-Übergangsmetallkatalysen häufiger anzutreffen und bietet die Möglichkeit, durch Zugabe eines chiralen Additives die Selektivität der Reaktion stark zu beeinflussen. Das hier eingesetzte Reagenz Diisopropyltartrat (*S,S*)-DIPT deaktiviert teilweise ein Enantiomer des racemischen Katalysators. Bereits diese geringe Beeinträchtigung der optischen Reinheit des aktiven Katalysators wird durch den positiven NLE des Katalysesystems verstärkt und führt zur beobachteten Selektivität (vgl. Eintrag 8,9). Dieser Ansatz ist als *asymmetric deactivation* oder *chiral poisoning* in der Literatur bekannt, und wird innerhalb des von Mikami eingeführten *asymmetric activation* Konzepts (siehe auch Kapitel 2.1.2) beschrieben. Ohne NLE bietet die Zugabe eines selektiven Aktivators allerdings Vorteile gegenüber der Desaktivierungsmethode.^[33]

Neben dem Einsatz als Ligand für Übergangsmetalle in Metallkatalysen ist BINOL **28** auch erfolgreich als chirale Brønsted-Säure in Organokatalysen eingesetzt worden (Schema 2.3).^[34] Beispielhaft soll hier der Einsatz eines 3,3'-substituierten BINOL-Derivats **34** dargestellt werden, das in der asymmetrischen Morita-Baylis-Hillman-Reaktion (MBH-Reaktion) von Schaus *et al.* eingesetzt wurde.



Schema 2.3: Asymmetrische Morita-Baylis-Hillman-Reaktion mit BINOL-Derivat **34** nach Schaus *et al.*^[34]

Der Erfolg von axial chiralen Atroposbiaryl-Katalysatoren wird darauf zurückgeführt, dass durch die sterisch bedingte Auslenkung der beiden Arylringe aus der Koplanarität eine sehr starre, einheitlich asymmetrische Mikroumgebung am katalytisch aktiven Zentrum etabliert wird.

Substituenten in 3,3'-Position führen bei BINOL-Derivaten häufig zu einer zusätzlichen Steigerung der Selektivität, da so die katalytische Mikroumgebung noch effektiver beeinflusst werden kann.^[35] Abbildung 2.4 zeigt eine Reihe von Katalysatoren, die von Schaus *et al.* für die MBH-Reaktion (Schema 2.3) eingesetzt wurden.

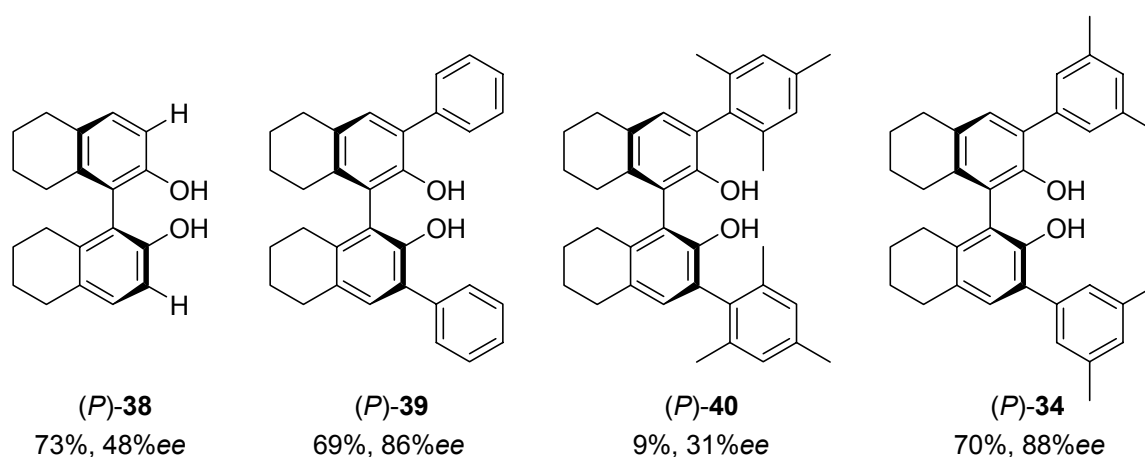
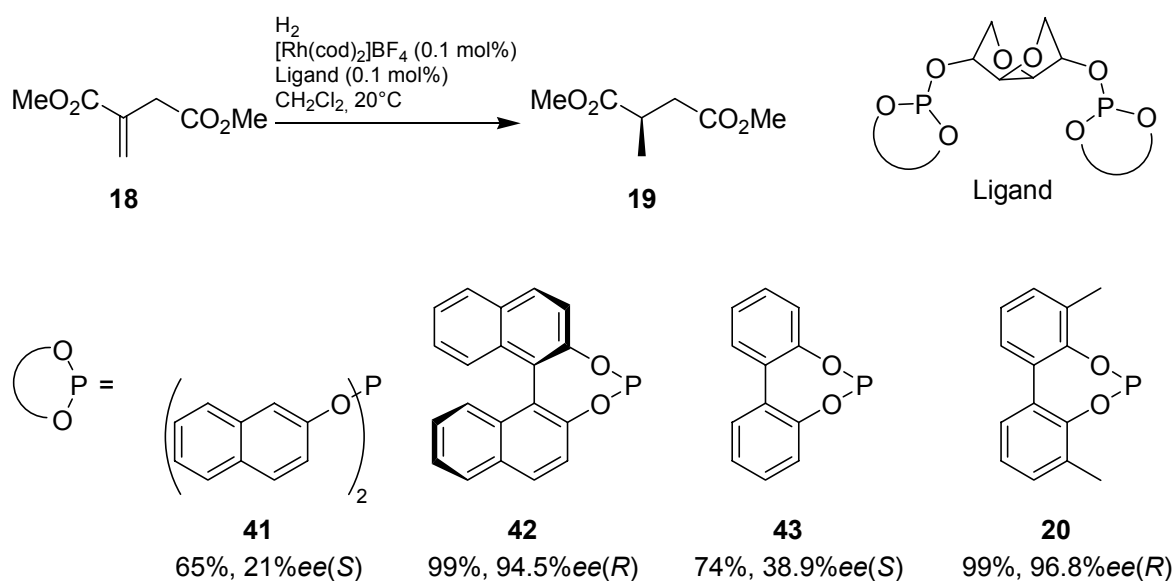


Abbildung 2.4: Von Schaus *et al.* eingesetzte BINOL-Derivate und erreichte Ausbeuten und Selektivitäten.^[34]

2.1.2 Asymmetrische Katalysatoren mit konfigurationslabilen Biarylachsen

Neben den etablierten axial chiralen Liganden und Organokatalysatoren werden immer häufiger auch konfigurationslabile Biarylachsen in Katalysatoren eingesetzt.^[36-38]

Bereits am Ende von Kapitel 1 wurde auf eine Katalyse hingewiesen, in der eine konfigurationslabile Biarylachse die Selektivität eines Katalysators signifikant beeinflusste (Seite 7, Schema 1.6). Reetz *et al.* untersuchten im Zuge dieser Studien weitere Diphosphitliganden, eine Auswahl mit den jeweils erzielten Selektivitäten bei 20°C zeigt Schema 2.4.^[16]



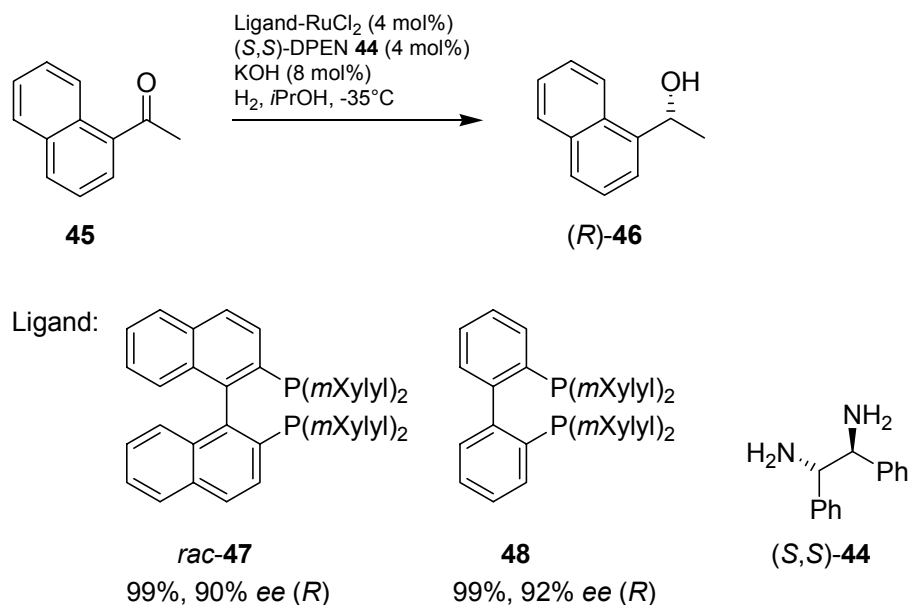
Schema 2.4: Asymmetrische Hydrierung von Itaconsäureester **18** mit unterschiedlichen Rhodium-Ligandkombinationen.

Anhand des zunächst eingesetzten Bis-Dinaphtholphosphits **41** wird die Bedeutung einer Biarylachse als strukturgebendes Element deutlich. Sowohl Ausbeute als auch Selektivität sind gering. Das Bis-Binaphthol-substituierte Derivat **42** zeigt deutlich höhere Aktivität und Selektivität (Hier gezeigt ist der *matched case* (D,M,M), der *mismatched case* (D,P,P) produziert 87.8% ee (S)). Wird die konfiguratativ stabile Achse durch eine konformationell flexible Achse ersetzt (**43**), so bricht zunächst die Selektivität ein, durch 3,3'-Substitution (**20**, vgl. Kapitel 2.1.1) steigt die Selektivität jedoch über die des Atropos-Falls (**42**) an.

Für diese letzte Beobachtung können drei mögliche Erklärungen herangezogen werden: (1) Die eingeführten Methylgruppen verstärken die Kontrolle des Mannosefragments über die Biarylachsen; (2) die induzierte konformationelle

Präferenz der Biarylachse wird durch die 3,3'-Substitution effektiver im Katalyseprodukt abgebildet (zur Selektivitätssteigerung in Katalysen durch 3,3'-Substitution vgl. auch Kapitel 2.1.1) oder (3) eines der drei denkbaren Diastereomere ((*P,P*), (*M,M*) oder (*M,P*)) zeigt als Komplex eine deutlich höhere Katalyse-Aktivität als die anderen. Tieftemperatur- ^{31}P -Spektren des Rhodium-Komplexes von **20** zeigen 3 Diastereomere, leider wurden weder Messtemperatur noch relative Integrale genannt. Bei Raumtemperatur wird ein ^{31}P -Signal beobachtet, die Katalyse verläuft also oberhalb der Koaleszenztemperatur. So kann an dieser Stelle keine Aussage getroffen werden, welche der Erklärungen hier zutrifft.

Auch die Verwendung von Katalysatoren mit dynamisch stereogenen Biarylachsen wird von Mikami innerhalb des *asymmetric activation* Konzepts beschrieben.^[33] Dabei kann in manchen Fällen beobachtet werden, dass die Verwendung eines Aktivators mit einem flexiblen Biaryligen gegenüber einem konfigurationsstabilen, axial chiralen Ligand vorteilhaft sein kann. Am Beispiel der durch (*S,S*)-Diphenylethylendiamin (*S,S*)-**44** aktivierten, asymmetrischen Hydrierung mit Rutheniumkatalysatoren soll dies verdeutlicht werden (Schema 2.5).^[39, 40]

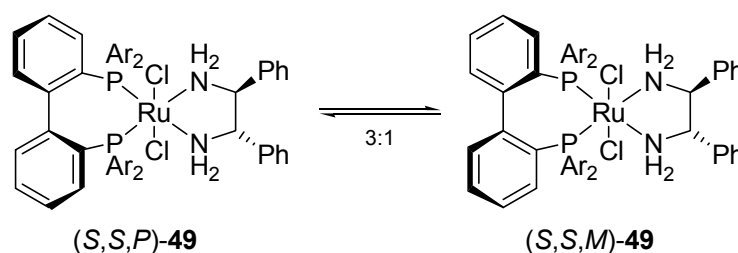


Schema 2.5: Asymmetrische rutheniumkatalysierte Hydrierung von Acetonaphthon **45**.

Bei der asymmetrischen Aktivierung des racemischen DM-BINAP-Rutheniumkomplexes *rac*-**47**- RuCl_2 kommt es nicht zu einer enantiodifferenzierenden Komplexierung durch den Aktivator (*S,S*)-**44**, vielmehr spiegelt sich im Katalyseprodukt die deutlich unterschiedliche Reaktivität der im 1:1 Verhältnis

vorliegenden diastereomeren Komplexe wider. Welches der beiden Diastereomere ((*S,S*)-**44**/*(M)*-**47** oder (*S,S*)-**44**/*(P)*-**47**) dabei die *matched* Kombination darstellt ist jedoch substratabhängig. Der umgekehrte Fall, dass selektiv ein Enantiomer des racemischen Katalysators durch den Aktivator koordiniert wird, ist ebenfalls bekannt und wird auch unter *asymmetric activation* zusammengefasst.^[39]

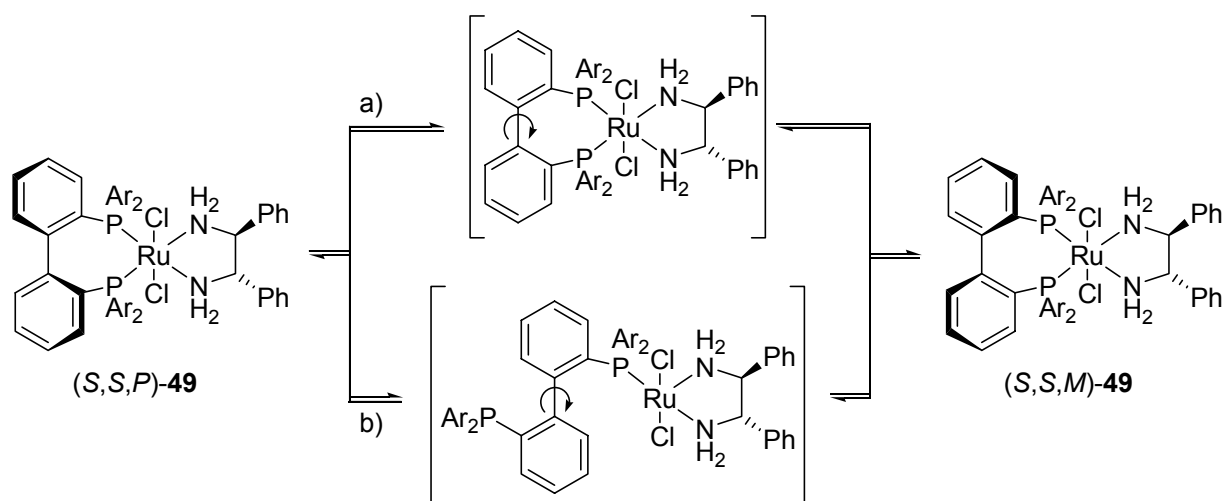
Für die asymmetrische Aktivierung von DM-BIPHEP **47** kann man erwarten, dass die diastereomeren Komplexe **49** nicht im Verhältnis 1:1 entstehen, bzw. eine rasche Equilibrierung zum thermodynamisch bevorzugten Komplex stattfinden kann.



Schema 2.6: Gleichgewicht zwischen den diastereomeren Komplexen **49** (Ar: *m*Xylyl).

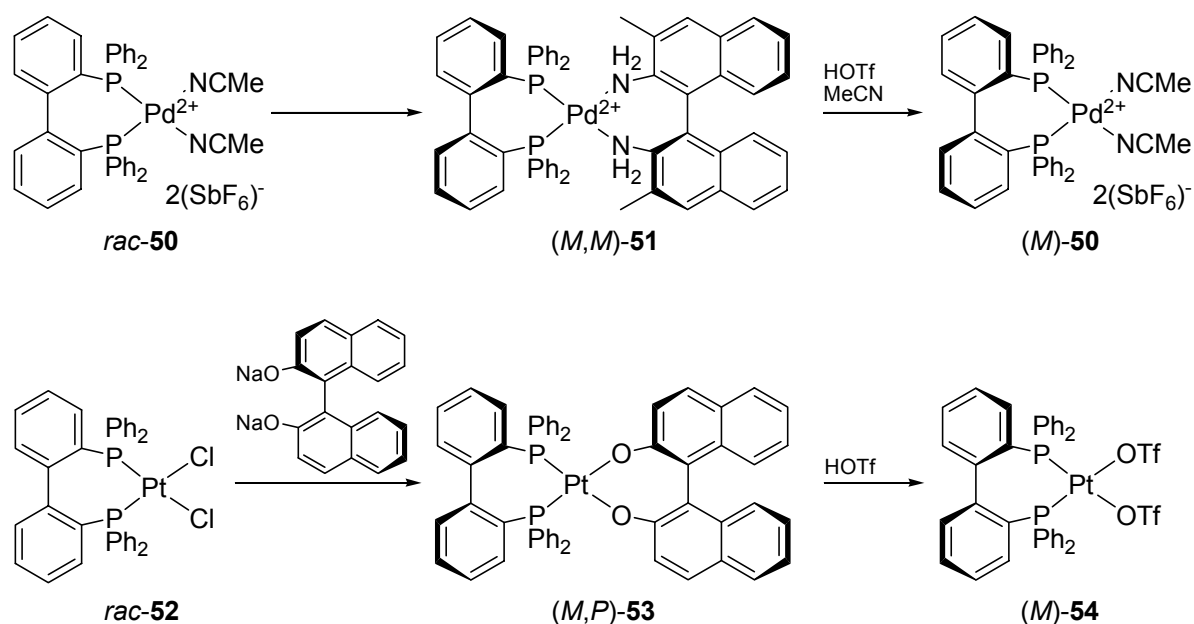
Im gezeigten Beispiel (Schema 2.6) liegt dieses Gleichgewicht im Verhältnis 3:1 auf der Seite von (*S,S,P*)-**49**. Da für die in Schema 2.5 gezeigte Reaktion (*P*)-DM-BINAP (*P*)-**47** mit (*S,S*)-DPEN **44** die höchste Selektivität zeigte und das *R*-konfigurierte Produkt lieferte, kann davon ausgegangen werden, dass hier auch die stärker populierte Spezies (identische Achsenkonfiguration und identisches Katalyseprodukt) die katalytisch aktivere ist.^[40]

Ob es sich bei den beiden Spezies in Schema 2.6 um Diastereomere oder „nur“ um diastereomorphe Konformationen handelt und durch welchen Übergangszustand diese Spezies ineinander übergehen, wurde mit Hilfe von theoretischen Berechnungen untersucht.^[41] Dabei kommen zwei Isomerisierungswege in Frage: Rotation um die Biarylachse im (a) gebundenen Zustand unter Erhalt des Diphospharuthenocycloheptan-Fragments oder (b) nach Dissoziation eines Phosphordonors vom Metallzentrum (Schema 2.7).



Schema 2.7: Mögliche Übergangszustände der Isomerisierung von **49** (Ar: *m*Xylyl): a) interne Rotation; b) dissoziative Rotation.

Zunächst erscheint der obere Pfad energetisch günstiger (35.6 gegenüber 54.8 kcal/mol für Ar = H), füllt man jedoch im unteren Übergangszustand die freie Koordinationsstelle am Rutheniumzentrum mit z.B. Methanol auf, so wird der untere Pfad energetisch günstiger (35.6 gegenüber 22.0 kcal/mol für Ar = H). Diese theoretische Vorhersage wird durch den Befund gestützt, dass die Einstellung des Gleichgewichts $(S,S,P)\text{-49}$ zu $(S,S,M)\text{-49}$ durch Zugabe von 2-Propanol beschleunigt wird. Dieser Mechanismus bewirkt auch, dass der Rutheniumkomplex bei Raumtemperatur nicht konfiguratativ stabil ist. Auf der anderen Seite wird durch diese mechanistische Erkenntnis der Weg zu konfigurationsstabilen Metallkomplexen auf Basis von *tropos* Biarylliganden eröffnet. Wird die Phosphor-Metallbindung stärker (z.B. durch Wechsel des Übergangsmetalls), so wird automatisch die Isomerisierungsgeschwindigkeit sinken. Tatsächlich konnten bei Raumtemperatur konfigurationsstabile Palladium- als auch Platinkomplexe mit BIPHEP-Ligand isoliert werden, nachdem mit einem geeigneten chiralen Auxiliar die Diastereomere getrennt wurden (DM-DABN für Pd, BINOL für Pt; Schema 2.8).^[42-44] Im Fall des Palladiumkomplexes **51** kam es zu einer enantioselektiven Koordination, zunächst in Lösung verbleibendes (*P*)-**50** konnte isoliert, oder durch Erhitzen auf 80°C isomerisiert und anschließend komplexiert werden.



Schema 2.8: Darstellung der begrenzt konfigurationsstabilen Pd- und Pt-Komplexe **50** und **54**.

Die so zugänglichen Komplexe **(M)-50** und **(M)-54** wurden anschließend erfolgreich in asymmetrischen Diels-Alder-Reaktionen und in En-Reaktionen eingesetzt.^[42, 43, 45]

2.2 Helikal chirale Polymere

Im Folgenden soll eine Auswahl synthetischer, chiraler Polymere vorgestellt werden, die eine helikale Überstruktur ausbilden und bei denen diese Überstruktur das dominierende stereogene Element ist (Im Gegensatz zu z.B. Peptiden, deren helikale Überstruktur durch die Asymmetrie der Monomerbausteine bedingt wird).^[46] Dabei soll (ähnlich zu den Biaryl-katalysatoren aus Kapitel 2.1) unterschieden werden zwischen Polymeren, die eine geringe Inversionsbarriere besitzen, deren helikale Überstruktur also bereits bei Raumtemperatur den Drehsinn invertieren kann und solchen, die statische Helices ausbilden. Die Einteilung mancher Polymerklassen fällt dabei schwer, weil in Abhängigkeit der Monomerfunktionalisierung unterschiedlich hohe Inversionsbarrieren im Polymer auftreten und eine Stabilitätsgrenzdefinition fehlt. Deshalb werden diese Polymere mit nicht klar dynamischem oder statischem Verhalten hier willkürlich den dynamischen zugeordnet (vgl. Kapitel 2.2.1.2).

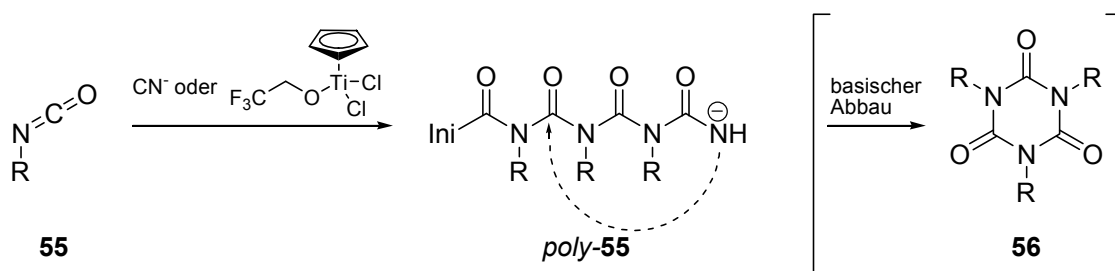
2.2.1 Dynamisch helikale Polymere

Dynamisch helikale Polymere besitzen eine in Lösung labile helikale Überstruktur. Für diese Klasse von Polymeren gibt es verschiedene Möglichkeiten, die bevorzugte Ausbildung einer Gangrichtung im Polymerrückgrat zu erreichen. Dabei wird ausgenutzt, dass es entlang des Polymerrückgrates nicht notwendig ist, dass alle Monomere eine oder dieselbe helikale Überstruktur induzieren. Häufig reicht schon eine sehr geringe Bevorzugung eines helikalen Drehsinns aus (eventuell sogar nur in einem Teilabschnitt des Polymers), um die Ausbildung einer einheitlichen Überstruktur zu induzieren. Diese kooperativen Effekte zur Erzeugung der thermodynamisch bevorzugten Helix können auf verschiedene Weisen ausgenutzt werden, hier sollen nur zwei grundlegende Typen vorgestellt werden.

Ein Polymer, das aus einem chiralen, nicht-racemischen Monomer hergestellt wird, kann durch die leichte Bevorzugung einer Gangrichtung durch das Überschussenantiomer eine stärkere Einhändigkeit des Rückgrates ausbilden. Dieser NLE der polymeren Überstruktur in Abhängigkeit der optischen Reinheit des Monomers wird *majority rule* genannt.^[47] Auch kann es zu einer uniformen Helicität kommen, wenn ein chirales Monomer mit einem achiralen Monomer copolymerisiert wird. Dabei kann durch den Einfluss des chiralen Monomers eine einhändig helikale Struktur gebildet werden, wie man sie vom Homopolymer des chiralen Monomers erwarten würde (*sergeant&soldier* Polymer).^[48]

2.2.1.1 Polyisocyanate

Bereits bekannt seit 1970,^[49] sind helikal chirale Polyisocyanate die am besten untersuchte dynamisch helikale Polymerklasse. Dabei bilden Polyisocyanate aus achiralen Monomeren in Lösung enantiomorphe helikale Überstrukturen im Verhältnis 1:1 aus. Sie können durch anionische Polymerisation, meist mit Cyanid- oder Dialkylamid-Initiatoren oder durch übergangsmetallkatalysierte Polymerisation erhalten werden (Schema 2.9). Polyisocyanate sind nur begrenzt basenstabil gegenüber dem Abbau zu cyclischen Trimeren **56** (auch bereits während der Polymerisation), was aber durch eine geeignete Endgruppe eingeschränkt werden kann.



Schema 2.9: Polymerisation von Isocyanaten **55** und deren Abbau zu cyclischen Trimeren **56**.

Ein besonders eindrucksvolles Beispiel der kooperativen, nichtlinearen Effekte in dynamischen Polymeren ist das Homopolymer des durch selektive Deuterierung chiralen Monomers **57**. Hier kommt es im Vergleich zum sehr niedrigen Drehwert des Monomers zu einer massiven Verstärkung der chiroptischen Eigenschaften im Polymer (Abbildung 2.5).^[50]

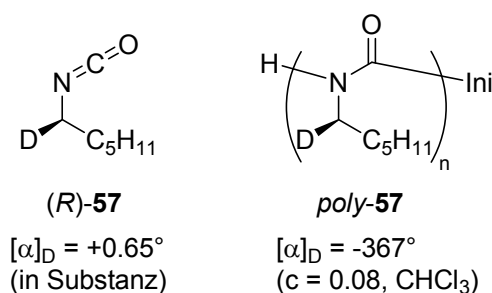
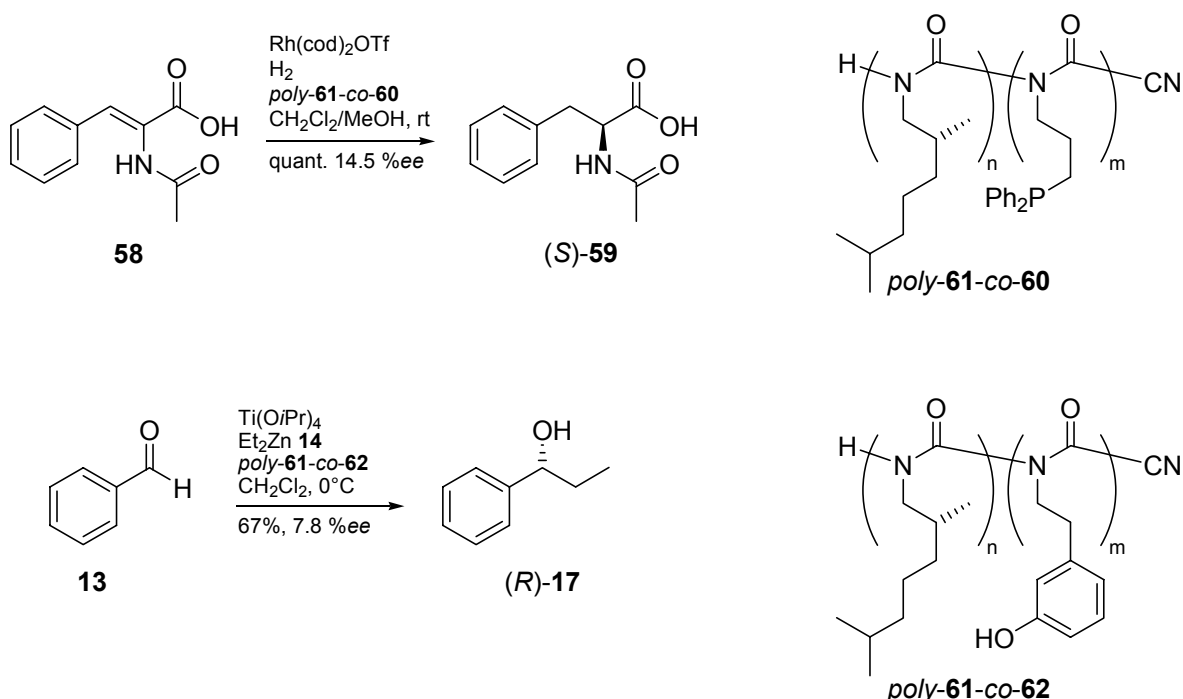


Abbildung 2.5: Deuteriertes Monomer **57** und das erhaltene Polymer *poly-57*.

Im Arbeitskreis Reggelin wurden Untersuchungen durchgeführt, inwieweit einhändig helikal chirale Polyisocyanate als Liganden für Übergangsmetalle auftreten und so Teil asymmetrischer Katalysatoren werden können. Dabei kamen ein phenolisch funktionalisiertes Polymer *poly-62-co-61* als Ligand für Titan und ein phosphanmodifiziertes Polymer *poly-60-co-61* in der rhodiumkatalysierten Reduktion des Acrylsäurederivats **58** zum Einsatz (Schema 2.10).^[51, 52]

Da die Helix in diesen Polymeren das dominierende stereogene Element sein sollte, wurden *sergeant&soldier* Polymere hergestellt, wobei die Donoratom-tragenden Monomere als achirale Soldier eingesetzt wurden. Als chiraler Sergeant diente Dimethylheptylisocyanat **61**.



Schema 2.10: Asymmetrische Katalyse mit helikal chiralen Polyisocyanaten im Arbeitskreis Reggelin.

Die geringen Enantiomerenüberschüsse in den Produkten werden dabei auf eine mangelnde Beeinflussung der katalytischen Mikroumgebung zurückgeführt. Ein selektiverer Katalysator auf der Basis eines helikal chiralen Polyisocyanats muss diesen intramolekularen „Asymmetrietransfer“ durch seine Struktur unterstützen. Untersuchungen zur Eignung von multidentat funktionalisierten Monomeren und Monomeren mit stereolabilen Achsen als Vermittler in Polyisocyanaten sind Gegenstand aktueller Untersuchungen.^[53, 54]

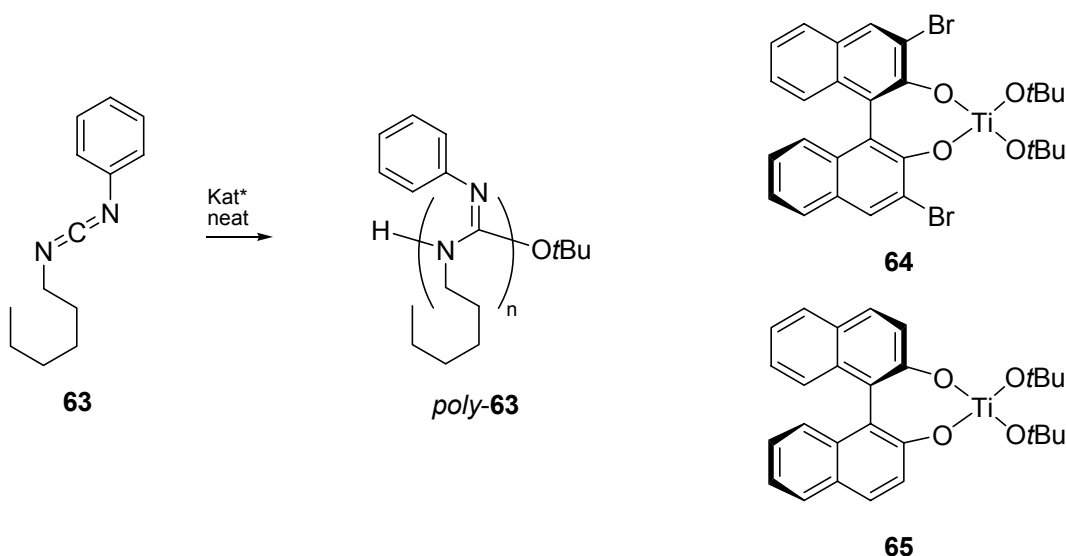
Der Einsatz von Polyisocyanaten als Träger von stark (Lewis-)basischen funktionellen Gruppen ist wegen der Basenlabilität des Polymers nur sehr eingeschränkt möglich.

2.2.1.2 Polycarbodiimide

Polycarbodiimide oder Polyguanidine stehen an der Grenze zwischen den dynamisch helikalen und statisch helikal chiralen Polymeren. So zeigen Polymere aus chiralen Monomeren teilweise drastisches Annealing-Verhalten,^[55] andererseits besteht die Möglichkeit, geeignet substituierte „achirale“^[56] Carbodiimide gangselektiv zu konfigurationsstabilen Polyguanidinen umzusetzen.

So konnten Novak *et al.* mit chiralen BINOL-Titankkomplexen chirale Polymere erzeugen (Schema 2.11).^[57] Da jedoch, im Gegensatz zu den Polyisocyaniden (siehe

Kapitel 2.2.2.1), keine einhändig helikale Referenz besteht, kann über die absolute Selektivität eines Katalysators keine Aussage getroffen werden. Durch Vergleich von gemessenen VCD-Spektren und Berechnungen konnte eine (*P*)-helikale Überstruktur im Fall von Katalysator **64** wahrscheinlich gemacht werden.^[57] Katalysator **65** zeigt bei gleicher Absolutkonfiguration eine niedrige Induktion für die (*M*)-helikale Gängigkeit.^[57] *Poly-63* zeigt bei Raumtemperatur langsame Racemisierung (Halbwertszeit 631 h bei 25°C in Toluol), was die Stellung der Polyguanidine an der Schwelle zwischen dynamisch und statischen Polymeren unterstreicht.



Schema 2.11: Gangselektive Polymerisation von Carbodiimid **63** mit chiralen Titankatalysatoren **64** und **65** (die hier gezeigte Struktur von *poly-63* entspricht der neueren Literatur, siehe^[58] und ^[57]).

Die Frage der Bestimmung einer induzierten Gangselektivität wird durch die unterschiedlichen, während der Polymerisation entstehenden stereogenen Elemente (Helikale Überstruktur, relative Imingeometrie von aufeinander folgenden Monomeren und eventuelle Atropisomerie im Arylteil der Monomere) und das Regioselektivitätsproblem des Monomereinbaus bei unsymmetrischen Monomeren sehr komplex.

So zeigte die thermische Behandlung (50°C in $CHCl_3$) von *poly-66a* zwar einen Anstieg des Drehwertes von -1034° auf ein Plateau bei -360° , jedoch welches stereogene Element sich dabei dynamisch verhält ist ungeklärt (Abbildung 2.6).^[58] So wäre in der von Novak *et al.* angegebenen Struktur wahrscheinlich die Isomerisierungsbarriere des Rückgrates geringer als die der atropisomeren Achse.

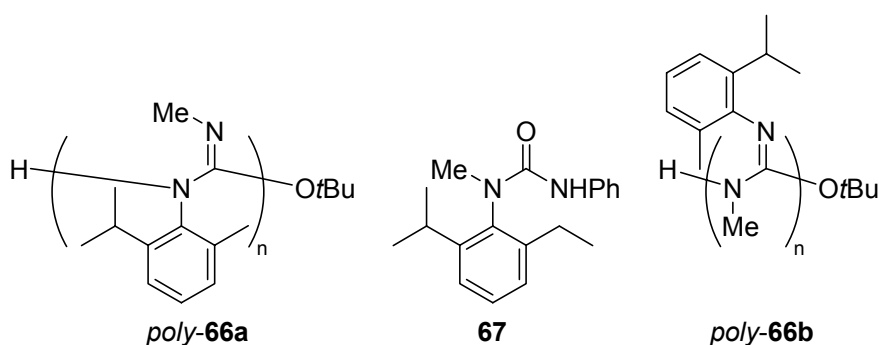


Abbildung 2.6: Polyguanidin *poly-66a* und **b** und strukturverwandter atropisomerer Harnstoff **67**.

Strukturverwandte niedermolekulare nicht-biaryl Atropisomere (z.B. Harnstoff **67**) wurden von Clayden *et al.* untersucht und zeigten sehr hohe Rotationsbarrieren (≥ 130 kJ/mol).^[59-61] Da jedoch in späteren Publikationen von Novak *et al.* auf *poly-66b* mit anderer Struktur verwiesen wird (und dann einheitlich ein eventueller Aromat immer am Iminstickstoff gebunden dargestellt wird) kann keine Aussage über das labilere stereogene Element getroffen werden.^[62]

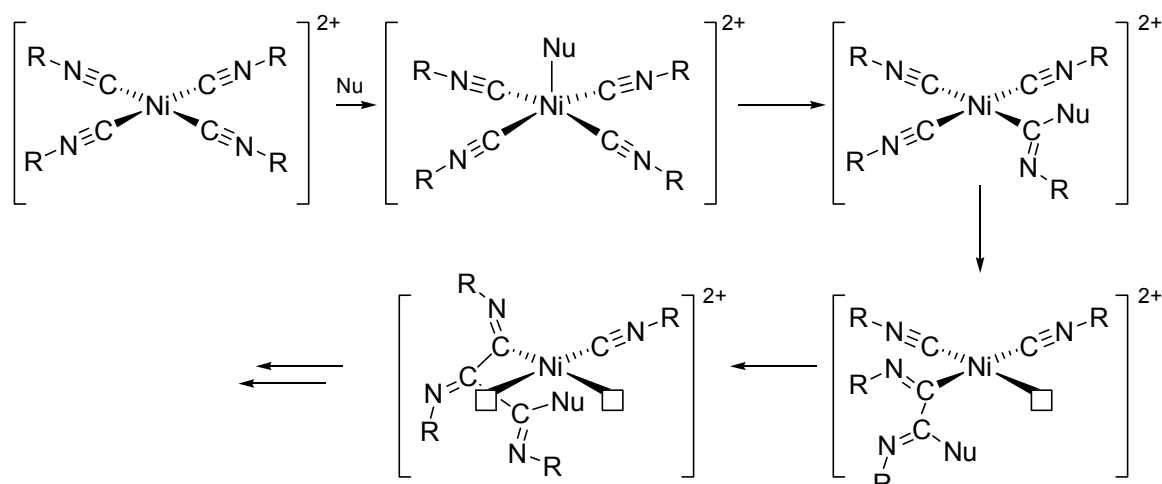
Insgesamt sind für die Klasse der über gangselektive Polymerisation zugänglichen, helikal chiralen Polyguanidine noch sehr viele grundlegende Fragen zu klären, was eine Anwendung in der asymmetrischen Katalyse problematisch erscheinen lässt. Die aus chiralen Monomeren zugänglichen Homopolymere besitzen die helikale Überstruktur nicht als dominierendes stereogenes Element, *sergeant&soldier*-Copolymere sind bisher nicht untersucht.

2.2.2 Statisch helikale Polymere

Statisch helikal chirale Polymere zeichnen sich durch eine hohe Helixinversionsbarriere aus. Ein einhändig helikales Rückgrat ist durch eine gangselektive Polymerisation zugänglich. Dabei kann die Gangselektivität durch einen chiralen Initiator am Anfang der Polymerkette oder durch eine chirale Kopfgruppe am Ende des Polymers erreicht werden (chirale, nicht-racemische Monomere zeigen u.U. auch eine gangselektive Polymerisation mit achiralen Initiatoren). Eine weitere Möglichkeit ist das selektive Stoppen des Wachstums einer enantiomeren Polymerkette (*chiral poisoning*) durch Zugabe eines chiralen Inhibitors zu einem achiralen Polymerisationssystem.

2.2.2.1 Polyisocyanide

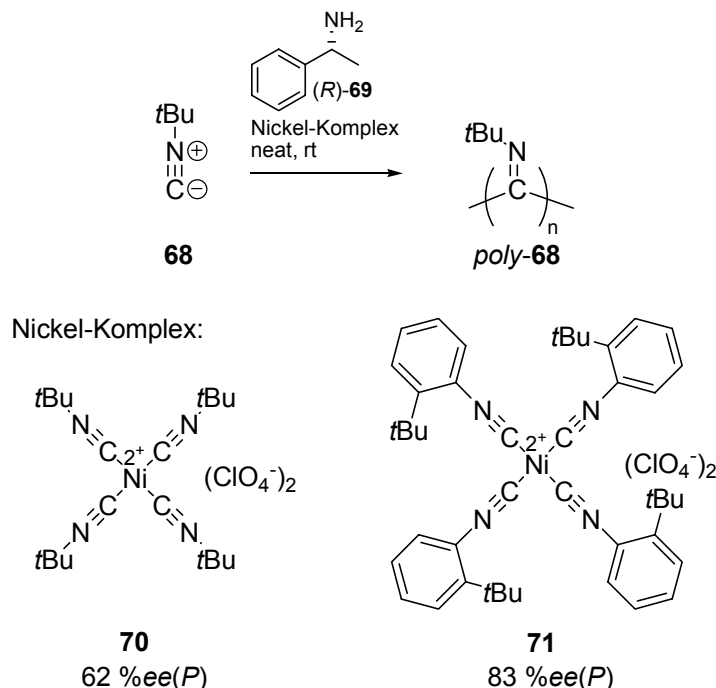
Polyisocyanide bilden stabile helikale Überstrukturen aus,^[63, 64] es sind allerdings auch Beispiele bekannt, in denen eine helikale Überstruktur nachträglich induziert^[65] oder eine bestehende kinetisch kontrollierte Überstruktur thermisch beeinflusst wurde.^[66] Darüber hinaus sind helikal chirale Polyisocyanide durch gangselektive übergangsmetallkatalysierte Polymerisation mit chiralen Initiatoren zugänglich.^[67] Der mechanistische Vorschlag von Nolte *et al.* beschreibt dabei eine schrittweise Insertion von Isocyaniden in einem quadratisch planaren Nickelkomplex (*merry-go-round* Mechanismus, Schema 2.12).^[68] Da für helikale Polyisocyanide eine 4/1-Helix angenommen wird, entspricht ein Umlauf um den Komplex einer Helixwindung im Polymer, die Richtung des Umlaufens entscheidet über den Drehsinn der Helix. Für chirale Monomere kann man mit diesem Mechanismus den Drehsinn der entstehenden Helix vorhersagen.



Schema 2.12: *Merry-go-round* Mechanismus der nickeltakatalysierten Polymerisation von Isocyaniden.

Um die Polymerisation gangselektiv zu starten, wurden von Nolte *et al.* chirale Amine (z.B. **69**) zusammen mit dem Nickelkatalysator **70** eingesetzt (Schema 2.13).^[69] Die erzielte Gangselektivität konnte für das Monomer *t*Butylisocyanid **68** durch Vergleich mit einer durch chirale HPLC aufgetrennten Probe bestimmt werden. Die erzielten Gangselektivitäten waren für 14 weitere Amine geringer, das hier gezeigte System erzielte 62% Gangselektivität. Für andere achirale Monomere wurden neben geringen Ausbeuten nur sehr geringe Drehwerte der Polymere bestimmt. Durch Verwendung des Nickelkomplexes **71** aus sterisch sehr anspruchsvollen Isocyaniden konnte die

Gangselektivität für Monomer **68** auf 83% gesteigert werden. Dies lässt vermuten, dass sehr früh im Fortgang der Polymerisation die Gängigkeit der Helix determiniert wird und keine Umwandlung der diastereomeren Oligomere möglich ist.



Schema 2.13: Gangselektive nickeltatalysierte Polymerisation von *t*Bu-Isocyanid **68** mit chiralen Amin **69** als Initiator.

Novak *et al.* setzten für die Polymerisation von *t*Butylisocyanid **68** überbrückte dimere Allylnickelkomplexe **72** von chiralen Carbonsäuren ein. Ihre Hypothese war, dass hier der anionische, chirale Ligand nicht wie bei Nolte *et al.* am Anfang der Kette eingebaut wird, sondern am lebenden Nickelterminus gebunden bleibt (Abbildung 2.7). In den so erhaltenen Polymeren wurde eine Gangselektivität von 69% abgeschätzt.^[70]

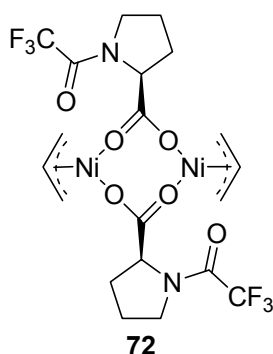


Abbildung 2.7: Von Novak *et al.* eingesetzter Polymerisationskatalysator **72** mit der höchsten Selektivität.

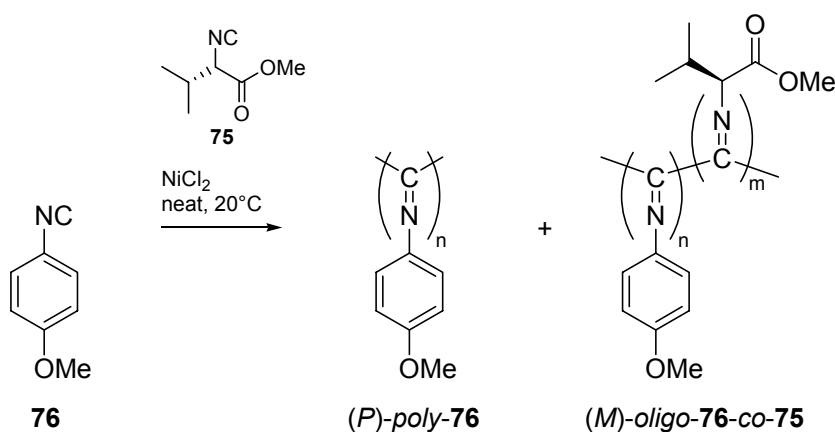
Chemical reaction scheme showing the polymerization of compound **74** to form **oligo-73-poly-74**.

Compound **74** is a 1,4-bis(alkoxycarbonyl)benzene derivative with a nitrile group (NC) at the 1-position and two alkoxycarbonyl groups (nPrO-C(=O)- and -C(=O)-OnPr) at the 3 and 5 positions.

The reaction involves a catalyst system consisting of a palladium complex with a dendritic ligand and a terminal alkyne. The catalyst is shown as $\text{Cl}(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}$ and a dendritic ligand with a terminal alkyne group. The dendritic ligand is a 1,4-bis(alkoxycarbonyl)benzene derivative with a nitrile group (NC) at the 1-position and two alkoxycarbonyl groups (nPrO-C(=O)- and -C(=O)-OnPr) at the 3 and 5 positions. The dendritic ligand is labeled **oligo-73**.

The product, **oligo-73-poly-74**, is a polymer where the dendritic ligand is attached to the polymer backbone via a $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}$ complex. The polymer backbone consists of a 1,4-bis(alkoxycarbonyl)benzene derivative with a nitrile group (NC) at the 1-position and two alkoxycarbonyl groups (nPrO-C(=O)- and -C(=O)-OnPr) at the 3 and 5 positions. The dendritic ligand is labeled **oligo-73**.

Eine Alternative zur gangselektiven Polymerisation mit Übergangsmetallkatalysatoren ist der Einsatz des von Valin abgeleiteten sterisch anspruchsvollen Isocyanids **75**, das in einer achiral initiierten Polymerisation bevorzugt in eine der beiden enantiomeren Polymerketten eingebaut wird und so das Wachstum dieser Kette verlangsamt. Dadurch kommt es im Polymer zu einem Enantiomerenüberschuss, in den kurzkettigen Oligomeren zu einem Überschuss des anderen Helixsinns.^[72] Bei Einsatz einer 1:1 Mischung der Monomere **76** und (*S*)-**75** werden nur 23 mol% des chiralen Monomers (*S*)-**75** im Polymer eingebaut neben nicht umgesetztem Monomer (*S*)-**75**.



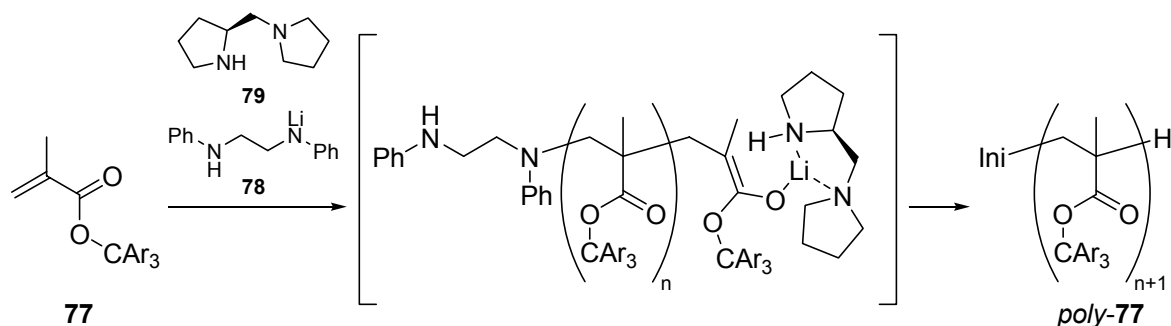
Schema 2.15: Zugang zu einhändig konfigurierten Polyisocyaniden *poly-76* durch *chiral poisoning* mit Isocyanid **75**.

Helikal chirales Poly-*t*butylisocyanid *poly-68* wurde von Yamagishi *et al.* auf seine Einsetzbarkeit als chirale Beschichtung für Chromatographiesäulenmaterial untersucht. Dabei wurde für racemische, chirale Acetylacetonatokomplexe von Chrom(III) und Cobalt(III) ansatzweise Trennung festgestellt ($\frac{R_f^\Delta}{R_f} = 1.09$ und 1.24).^[73]

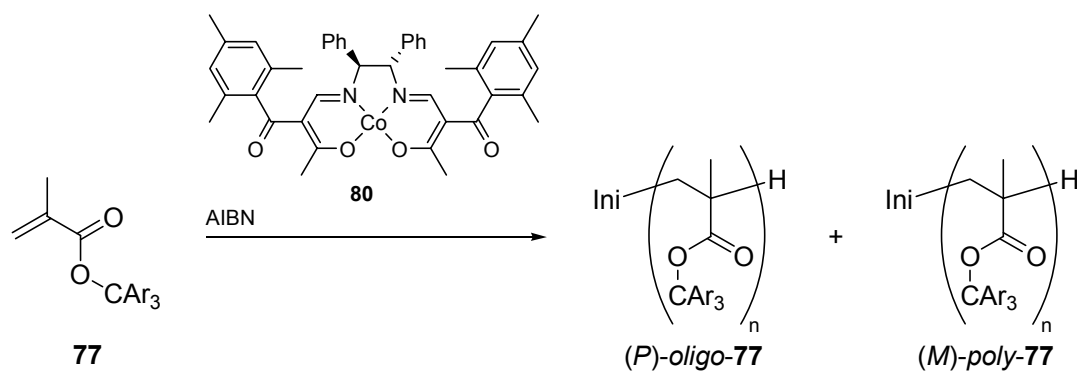
2.2.2.2 Polytriarylmethylmethacrylate

Helikal chirale Polymethacrylate entstehen durch gangselektive Polymerisation von Methacrylsäureestern mit sterisch überfrachteten Triarylmethylgruppen. Meist werden diese anionisch unter Zugabe einer chiralen Kopfgruppe (vgl. **79** in Schema 2.16) für das Kettenende polymerisiert, aber auch eine radikalische Polymerisation kann durch Zugabe eines selektiven Inhibitors (*chiral poisoning*, z.B. durch **80** in Schema 2.16) zu enantiomerenangereichertem Material führen (Schema 2.16).

Anionische Polymerisation:



Radikalische Polymerisation:



Schema 2.16: Zugänge zu helikal chiralen Polytriarylmethylmethacrylaten **poly-77**.

Okamoto *et al.* haben ausgiebige Studien durchgeführt, welche Triarylmethylgruppen für den Einsatz der daraus abgeleiteten Polymere als Säulenmaterial für chirale HPLC-Anwendungen geeignet sind.^[74] Hauptfaktor war dabei vor allem die Hydrolysebeständigkeit gegenüber polaren Lösungsmitteln. Eine Auswahl an Monomeren, die viel versprechende Hydrolysestabilitäten aufweisen zeigt Abbildung 2.8.

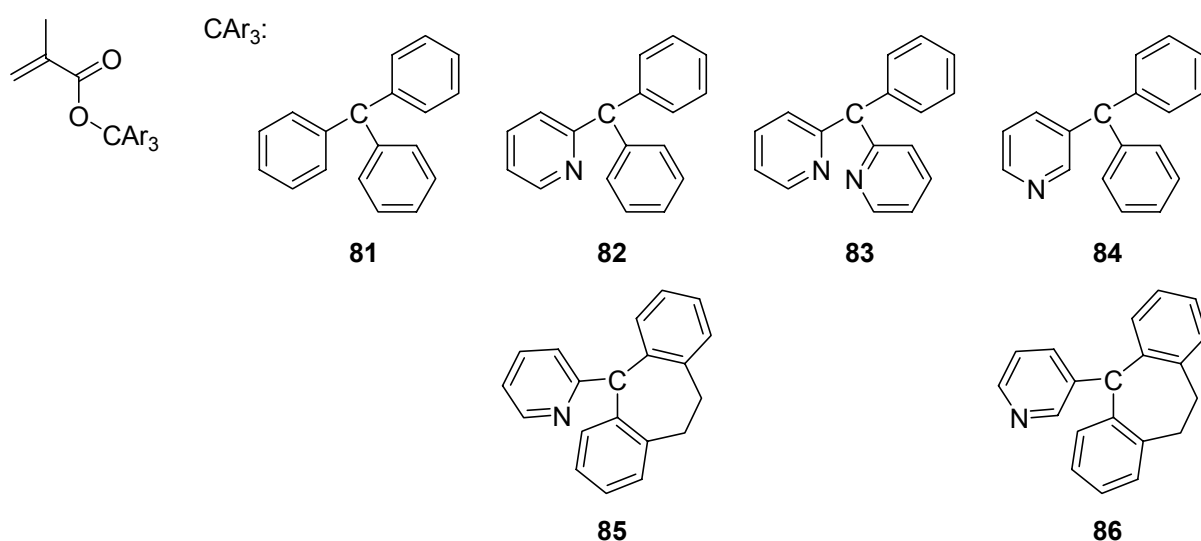
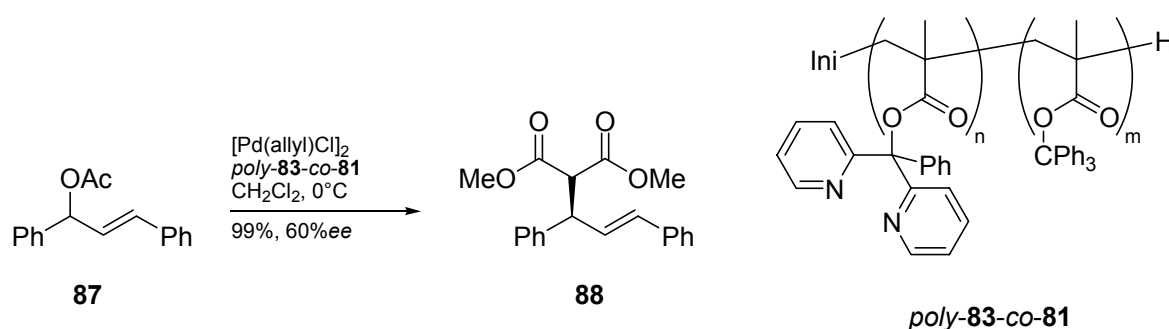


Abbildung 2.8: Methacrylsäureester, deren helikale Polymere Hydrolysestabilität gegenüber Methanol zeigen.

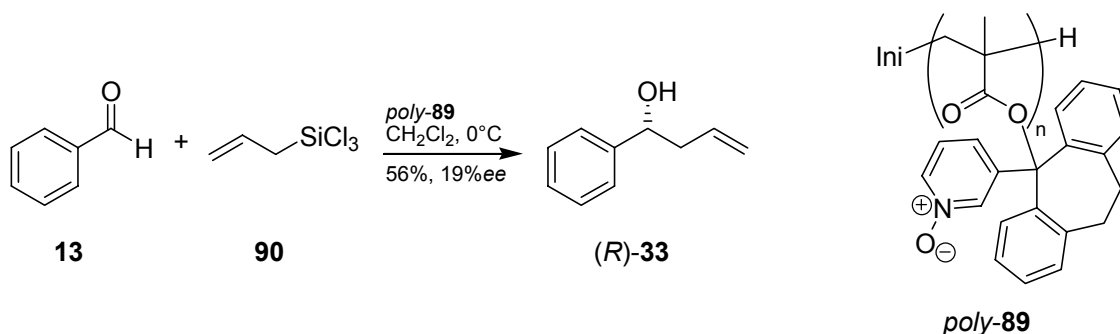
Die Pyridylfunktionalitäten in den untersuchten Monomeren bieten darüber hinaus die Möglichkeit, nach der Polymerisation Übergangsmetalle zu koordinieren. Reggelin *et al.* untersuchten das bispyridylfunktionalisierte Monomer **83**, dessen Polymer jedoch nicht die benötigte konfigurative Stabilität aufwies, um für asymmetrische Katalysen geeignet zu sein. Copolymerisation des funktionalisierten Monomers mit Triphenylmethacrylat **81** lieferte ein stabilisiertes Polymer, das als Ligand für Palladium in der asymmetrischen allylischen Substitution erfolgreich eingesetzt werden konnte.^[51, 52]



Schema 2.17: Palladiumkatalysierte asymmetrische allylische Substitution mit helikal chiraalem Polymethacrylatliganden *poly-83-co-81*.

Ebenfalls wurden von Reggelin *et al.* helikal chirale Polymethacrylate auf ihre Eignung als asymmetrische Organokatalysatoren untersucht. Dabei konnte durch das helikal chirale Pyridin-*N*-Oxid *poly-89* der chirale Homoallylalkohol **33** mit 19%*ee* erhalten

werden (Schema 2.18).^[75] Im Gegensatz zu der titankatalysierten Variante (vgl. Kapitel 2.1.1) wird hier durch das *N*-Oxid das Nucleophil **90** aktiviert.

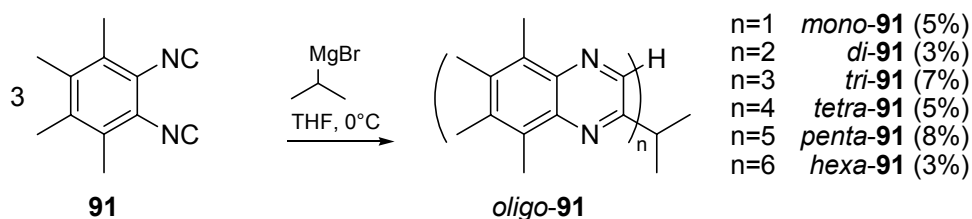


Schema 2.18: Asymmetrische Allylübertragung von Allyltrichlorsilan **90** auf Benzaldehyd **13**, katalysiert durch helikal chirales Pyridin-*N*-Oxid *poly-89*.

Die mäßige Selektivität kann durch die Vielzahl von diastereomorphen Konformationen erklärt werden, die der Triarylmethylteil des Esters unter Kontrolle des helikalen Rückgrates einnehmen kann.^[76] Dadurch entsteht eine uneinheitliche Mikroumgebung an den katalytisch aktiven *N*-Oxid-Zentren über das ganze Polymer *poly-89* wie auch im Palladiumkomplex aus *poly-83-co-81*.

2.2.2.3 Polychinoxaline

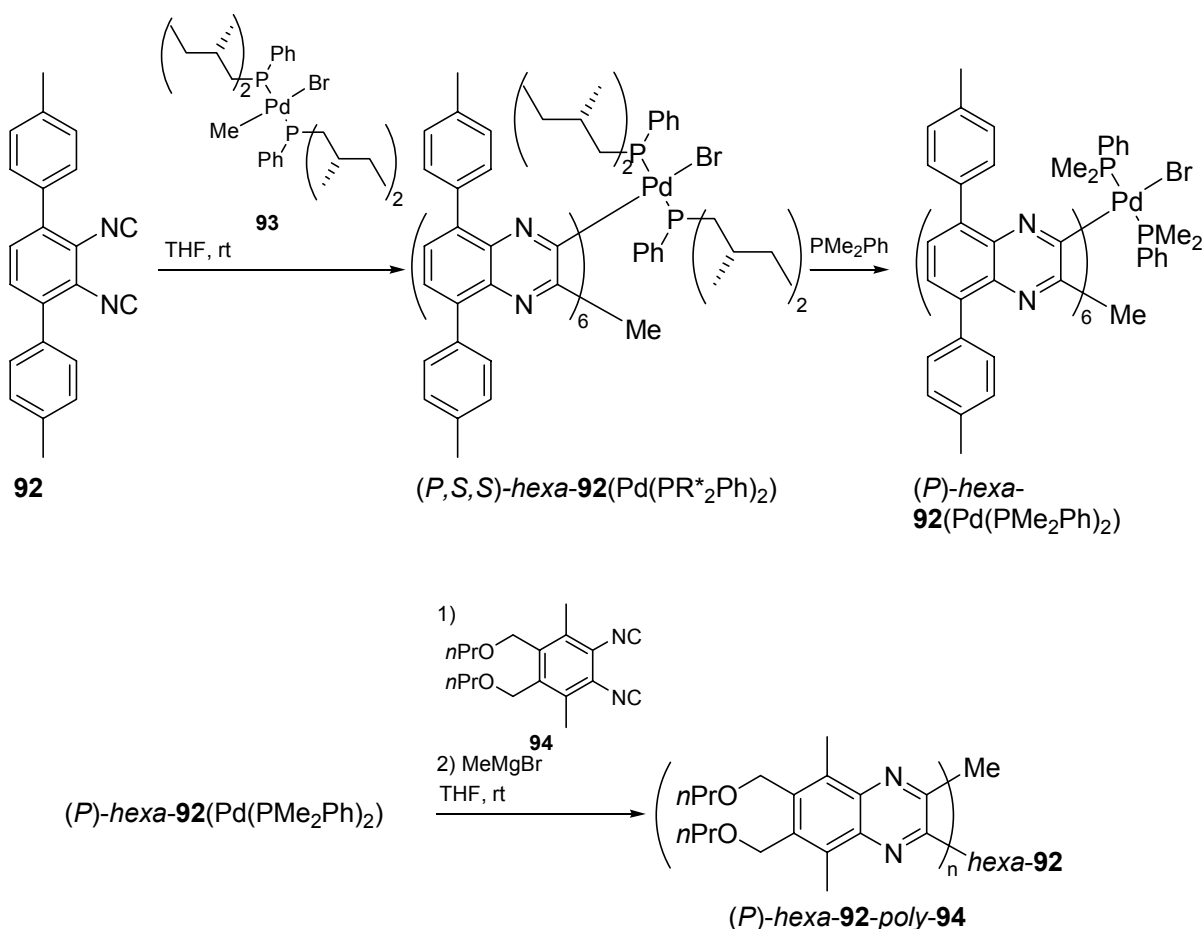
Polychinoxaline (genauer Poly(chinoxalin-2,3-diyl)e) können als Untergruppe der Polyisocyanide betrachtet werden. Der Übergang von einem Isocyanid zu einem aromatischen Diisocyanid erzeugt während der Polymerisation kein Imin, sondern einen Heteroaromaten. Die ersten Berichte über Oligochinoxaline *oligo-91* von Ito *et al.* beschreiben die weder lebende noch gangselektive Insertion von Diisocyanid **91** in die C-Mg-Bindung von Grignard-Reagenzien in schlechten Ausbeuten (Schema 2.19).



Schema 2.19: Oligomerisation von Aryldiisocyanid **91** mit 2-Propylmagnesiumbromid.

Im Zuge weiterer Untersuchungen konnten von Ito *et al.* mit Hilfe eines chiralen Phosphans diastereomerenreine lebende Oligochinoxalin-Palladiumkomplexe isoliert werden. Nach Ligandenaustausch zu einem achiralen Phosphan konnten gangselektive Polymerisationen von achiralen Monomeren durchgeführt werden (Schema 2.20).^[77]

^{78]} Diese robuste Polymerisationsmethode erlaubte sogar Entschützungs- und Funktionalisierungsreaktionen unter Erhalt des lebenden Polymerendes.^[79]



Schema 2.20: Ligandenaustausch an Oligochinoxalin **hexa-92** und darauf folgende gangselektive Polymerisation von **94**.

Da die Isolierung einzelner Oligomere ein sehr aufwändiger Zugang zu einhändig helikalen Polychinoxalinen ist und die durch den Methylpalladium-Komplex **93** initiierten Polymere zudem nicht langzeitkonfigurationsstabil waren, wurden von Ito *et al.* unterschiedliche chirale Initiatoren für die gangselektive Polymerisation untersucht.^[80, 81] Dabei konnte eine Selektivitätsaussage im Vergleich zu den aus diastereomerenreinen Makroinitiatoren gewonnenen Polymeren erfolgen. Die erzielte hohe thermische konfigurative Stabilität (unverändertes CD-Spektrum nach 24 h bei 80°C) der erhaltenen Polymere ist dabei ein großer Vorteil.^[80] Durch die später mit einem selektiveren Initiator erzielte Gangselektivität mussten die hier bestimmten Selektivitäten nach unten korrigiert werden.

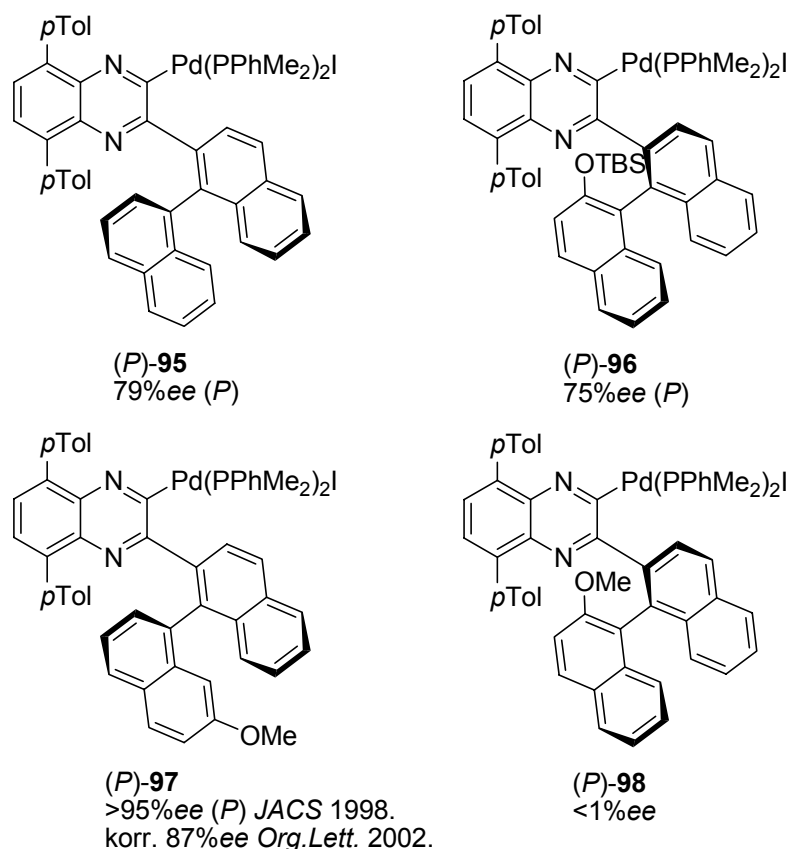


Abbildung 2.9: Binaphthylinitiatoren **95-98** und deren Selektivitäten in der Polymerisation von Monomer **94** (Für (P)-**97** wurden korrigierte Werte angegeben, die anderen Werte verringern sich analog).

NMR-Untersuchungen von Ito *et al.* an den eingesetzten Binaphthylinitiatoren und kurzkettigen Oligomeren ergaben, dass nur bis zu einem Oligomerisierungsgrad von 2-3 Monomeren die Diastereomere ineinander übergehen. Die Barriere wurde auf etwa 68 kJ/mol abgeschätzt. Der beobachtete Diastereomerüberschuss und die anhand von NOE-Untersuchungen vorgeschlagene Überstruktur der Oligomere spiegelte die induzierte Gangselektivität wider.^[81]

Es gelang einen Einkristall eines lebenden binaphthylinitiierten Chinoxalinpentamers zu erhalten (Abbildung 2.10).^[80] Man erkennt die keilartige Fixierung der helikalen Überstruktur durch den Initiator und die Koordination des Palladiumterminus durch die vorletzte Chinoxalineinheit (Pd-N-Abstand 2.14 Å). Dieses *backbiting* steigert eventuell die Diastereoselektivität bei fortschreitender Polymerisation (vergleichbar mit dem Helixkontrollmechanismus, der für Polymethacrylate diskutiert wird^[82, 83]). In der Kristallstruktur ebenfalls zu erkennen ist die 5/2-Helix, 5 Monomere entsprechen etwa zwei Helixwindungen.

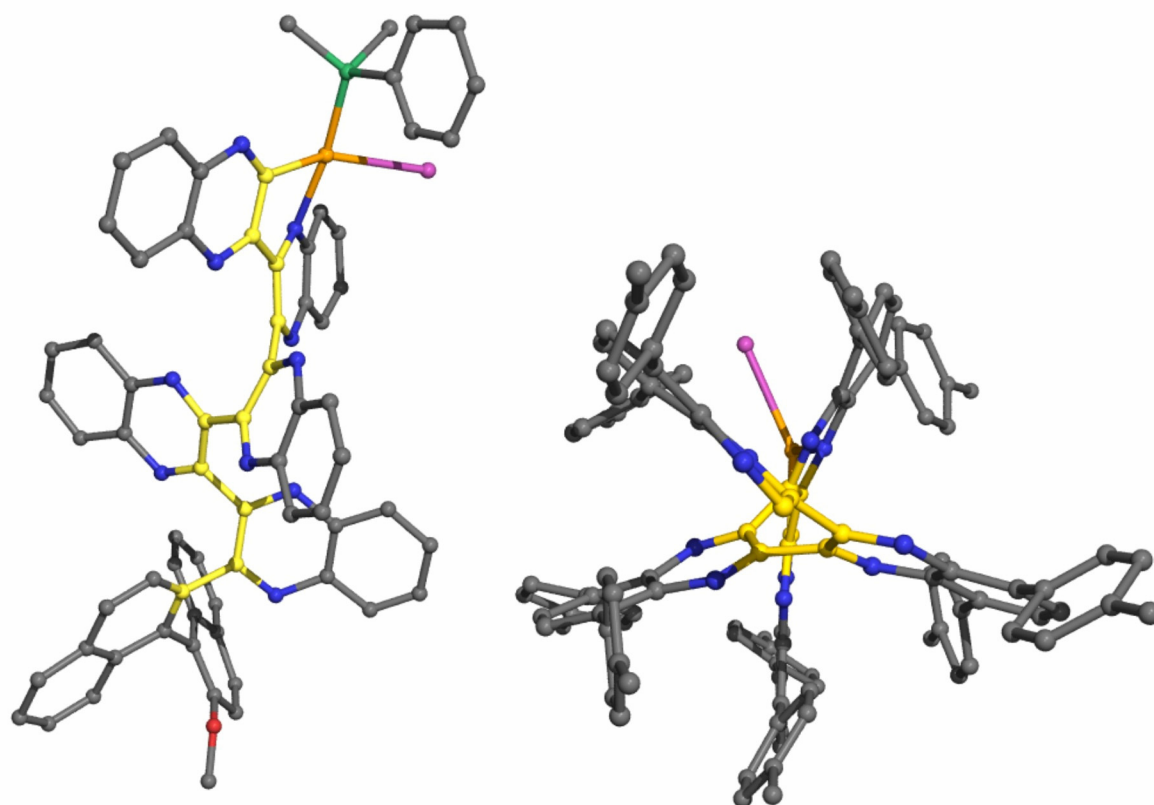
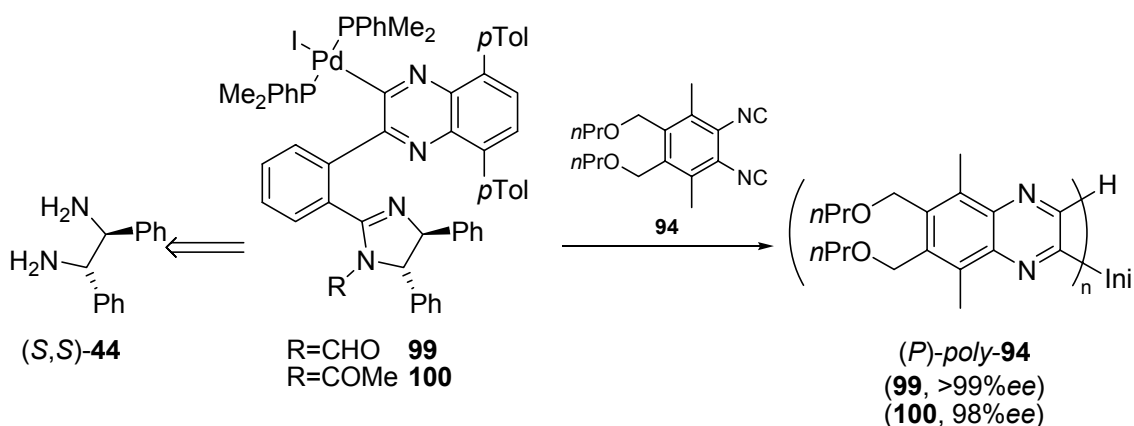


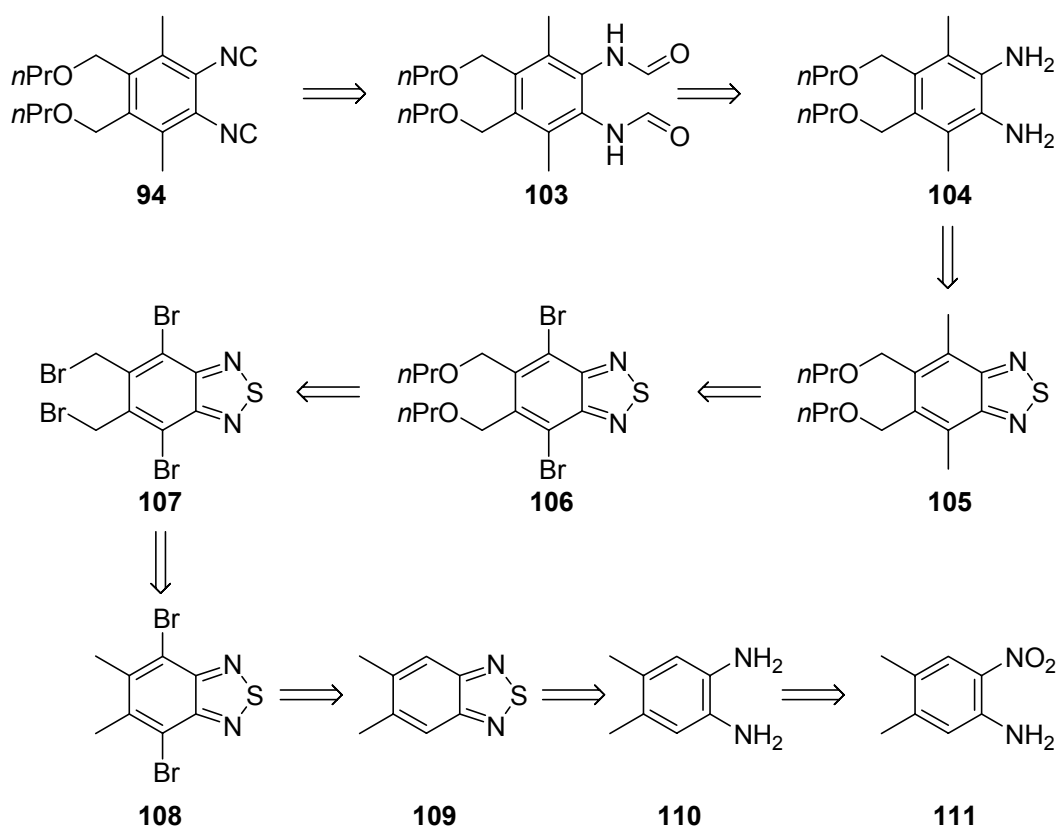
Abbildung 2.10: Kristallstruktur des lebenden Pentamers *oligo-92*(Pd) (links Sicht entlang der Helix, rechts senkrecht dazu). Die Atome des helikalen Rückgrats sind gelb eingefärbt, *p*Tolyl-Gruppen links zur Klarheit nicht abgebildet.

2002 schließlich berichteten Ito und Suginome *et al.* über leicht zugängliche Initiator-Komplexe für die Polymerisation von Diisocyaniden.^[84] Basierend auf dem kommerziell erhältlichen Diamin **44** wurden die Initiatoren **99** und **100** gefunden, die mit hoher Selektivität Polychinoxaline erzeugen (Schema 2.21). Interessant dabei ist, dass **100** als Diphosphan-Komplex isoliert wurde, **99** hingegen als Monophosphan-Komplex **101** anfällt, der vor der Polymerisation mit einem weiteren Äquivalent Dimethylphenylphosphan **102** in **99** überführt wird. Die Diphosphan-Komplexe werden als selektivere Initiatoren gegenüber den Monophosphan-Komplexen beschrieben. Untersuchungen zur Struktur in Lösung wie bei den Binaphthylinitiatoren wurden nicht durchgeführt, es wurden auch keine Einkristalldaten aus einer Röntgenstrukturanalyse publiziert.^[85]



Schema 2.21: Gangselektive Polymerisation zu Polyisocyanid *poly-94* mit vom Diamin **44** abgeleiteten Initiatoren **99** und **100**.

Die Synthese der von Ito und Suginome *et al.* eingesetzten Diisocyanide folgt immer einem ähnlichen Schema, eine beispielhafte Retrosynthese des von Ito *et al.* zur Gangselektivitätsbestimmung eingesetzten Monomers **94** zeigt Schema 2.22.

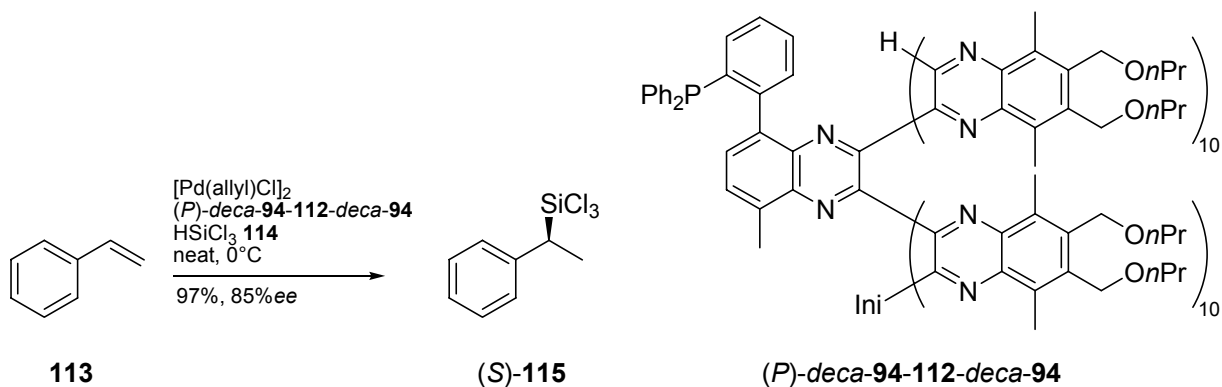


Schema 2.22: Retrosynthese des Monomers **94**.

Die Isocyanidgruppen führen über den Vorläufer des Bisformamides **103** hin zum Diamin **104**. Dieses wiederum ist zugänglich aus dem Benzothiadiazol *n*PrOCH₂,Me(BTD) **105**, dem Produkt einer Negishi-Kupplung ausgehend von **106**.

Die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung an dieser Stelle bietet den Vorteil, auf einer relativ späten Synthesestufe aus einem gemeinsamen Vorläufer eine Vielzahl von funktionalisierten Monomeren leicht zugänglich zu machen. Spaltung des benzylichen Diethylethers führt über das tetrabromierte Benzothiadiazol **107** zum methylierten Dibrombenzothiadiazol **108**. Die Rückführung auf den unbromierten Vorläufer **109** ist die letzte Stufe, die von Ito *et al.* synthetisch „beschrieben“^[86] wird, dieser Heterocyclus ist jedoch zurückführbar auf kommerziell erhältliches 4,5-Dimethyl-2-nitroanilin **111**, weitere 3 Stufen führen **111** zurück auf *o*-Xylol.

Nach Abschluss der experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation berichteten Suginome *et al.* 2009, nach einer Publikation^[87] und zwei Patenten^[88, 89] in japanischer Sprache, vom Einsatz helikal chiraler Polychinoxaline in asymmetrischen, palladiumkatalysierten Hydrosilylierungen.^[90] Dabei wurden in das bereits beschriebene Polymer *poly-94* einzelne, mit Phosphandonorzentren funktionalisierte Monomere **112** einpolymerisiert. Diese *stereoregulären Einzentren-Katalysatoren* konnten dann in der palladiumkatalysierten Hydrosilylierung von Styrol **113** hohe Enantioselektivitäten erzielen (Schema 2.23).



Schema 2.23: Enantioselektive palladiumkatalysierte Hydrosilylierung von Styrol **113** mit Trichlorsilan **114** unter Verwendung von Ligand *(P)-deca-94-112-deca-94*.

3 Zielsetzung

Aus den Untersuchungen zur katalytischen Aktivität und Selektivität von einhändig helikal chiralen Polyisocyanaten und Polytriarylmethylmethacrylaten im Arbeitskreis Reggelin (vgl. Kapitel 2.2.1.1 und 2.2.2.2) ergab sich die Schlussfolgerung, dass bei den bisherigen polymeren Katalysatoren zum einen der „Asymmetrietransfer“ vom Polymer in die katalytisch aktive Mikroumgebung und zum anderen die Zahl der diastereomorphen Konformationen kritische Größen sind. Daraus abgeleitet wurde die Arbeitshypothese, dass eine möglichst intensive asymmetrische Beeinflussung eines dynamisch stereogenen Elementes mit einer geringen Zahl an bevorzugten Konformationen einen selektiveren Katalysator erzeugen würde. Dabei soll das statische stereogene Element ein helikales Polymer sein. Die kolineare Anordnung von Biarylachsen zum helikalen Rückgrat in Polychinoxalinen lässt auf eine starke Wechselwirkung zwischen beiden stereogenen Elementen hoffen.

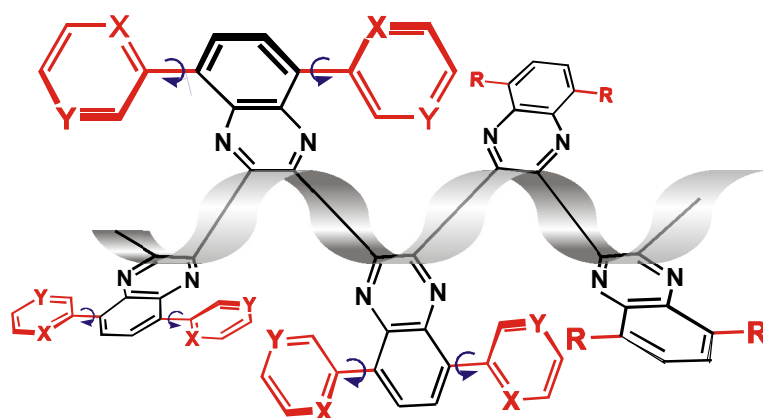


Abbildung 3.1: Helikal chirales Polychinoxalin mit funktionalisierter 5,8-Substitution (**rot**).

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, ob Polychinoxaline, wie sie von Ito *et al.* in die Literatur eingeführt wurden, als helikal chirales Rückgrat geeignet sind,

die in 5- und 8-Position lateralen stereolabilen Biarylachsen zu beeinflussen (Abbildung 3.1).

Dabei sollten Stickstoff-Heterocyclen eingeführt werden, da Stickstoff sowohl als Donoratom für Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden kann, darüber hinaus aber auch lewis-basische Organokatalysatoren zugänglich werden.^[91]

Im Hinblick auf organokatalytisch aktive N-Heterocyclen waren zwei Klassen von Zielstrukturen denkbar: Zum einen 4-Dialkylaminopyridine, die als nucleophile Katalysatoren eingesetzt werden können, wobei hier die Randbedingung beachtet werden muss, dass diese Katalysatoren keine Substituenten in Nachbarschaft zum Pyridin-Stickstoff tragen dürfen (Abbildung 3.2, links). Axial chirale 4-Dialkylaminopyridin-Katalysatoren wurden von Spivey *et al.* erfolgreich als Acylierungskatalysatoren in kinetischen Racematspaltungen von sekundären Alkoholen eingesetzt,^[92, 93] Fu *et al.* setzten planar chirale 4-Dialkylaminopyridine in einer Reihe von Katalysen ein.^[94, 95]

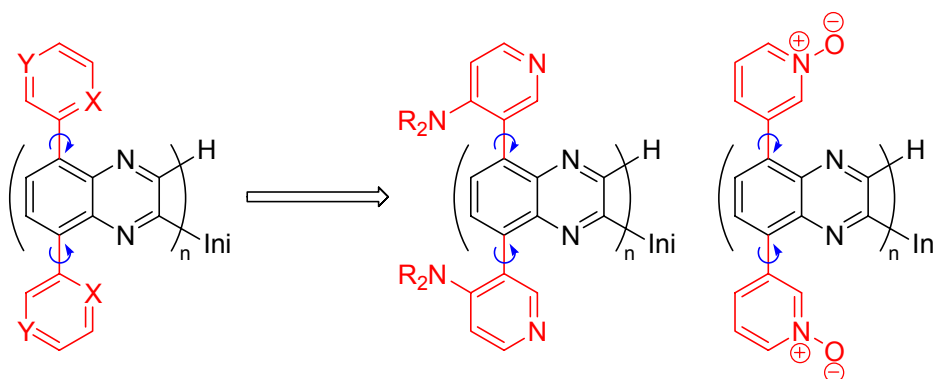


Abbildung 3.2: Angestrebte, funktionalisierte Polychinoxaline mit katalytisch aktiven Gruppen (links: Dialkylaminopyridin-, rechts: 3-Pyridyl-*N*-Oxid-Funktionalisierung).

Die zweite Klasse von organokatalytisch aktiven Stickstoff-Heterocyclen sind Pyridin-*N*-Oxide (Abbildung 3.2, rechts), die als lewis-basische Katalysatoren Organosiliciumverbindungen aktivieren können. So sind axial chirale Pyridin-*N*-oxide von Malkov *et al.* in der asymmetrischen Allylübertragung von Allyltrichlorsilan **90** auf Benzaldehyd **13** eingesetzt worden.^[96-98]

Um einen möglichst flexiblen Zugang zu diesen funktionalisierten Monomeren und deren Vorläufern zu haben, sowie deren Polymerisationsverhalten vorhersagen zu können, erschien es ebenfalls sinnvoll, zusätzlich zu neuen, funktionalisierten



Monomeren auch die literaturbekannten Kombinationen aus Initiator und Monomer genauer zu untersuchen.

4 Ergebnisse

Zunächst war es notwendig, die literaturbekannte Methode zur Synthese von helikal chiralen Polychinoxalinen im Arbeitskreis zu etablieren und diese in einem zweiten Schritt gezielt so zu erweitern, dass auch funktionalisierte Monomere sowohl zugänglich als auch in der Polymerisation einsetzbar werden. Dazu wurden zwei „Generationen“ funktionalisierter Monomere synthetisiert und in Polymerisationsreaktionen eingesetzt. Die erhaltenen Polymere und ihre weitere Funktionalisierung wurden untersucht; schließlich wurden mit einem funktionalisierten Polymer Testkatalysen durchgeführt.

4.1 Arbeiten zu Ito-Referenzsystemen

Die Polymerisationsmethode nach Ito *et al.* sollte untersucht werden, um gezielt Aussagen treffen zu können, inwieweit funktionalisierte Monomere die Polymerisation beeinflussen könnten. Dazu wurden zunächst zwei literaturbekannte Monomere und der selektivste Initiator synthetisiert.^[81, 84, 99] Anschließend wurde deren Polymerisationsverhalten untersucht.

4.1.1 Monomere 3,6-Bis(*p*tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid *p*Tol(DIC) **92** und 4,5-Bis(*n*propoxymethylen)-3,6-dimethyl-1,2-phenylendiisocyanid *n*PrOCH₂,Me(DIC) **94**

Die bereits im Arbeitskreis etablierte Syntheseroute^[100] zum Monomer **92** wurde im Rahmen dieser Arbeit weiter ausgearbeitet, zusätzlich wurde die Synthese des von Ito *et al.* zur Bestimmung der Gangselektivitäten genutzte Monomer **94** verbessert (Abbildung 4.1).

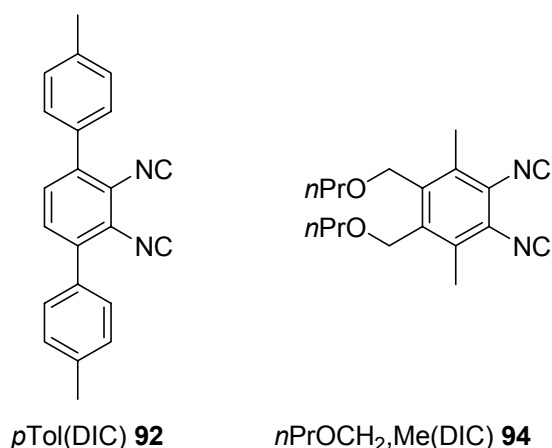
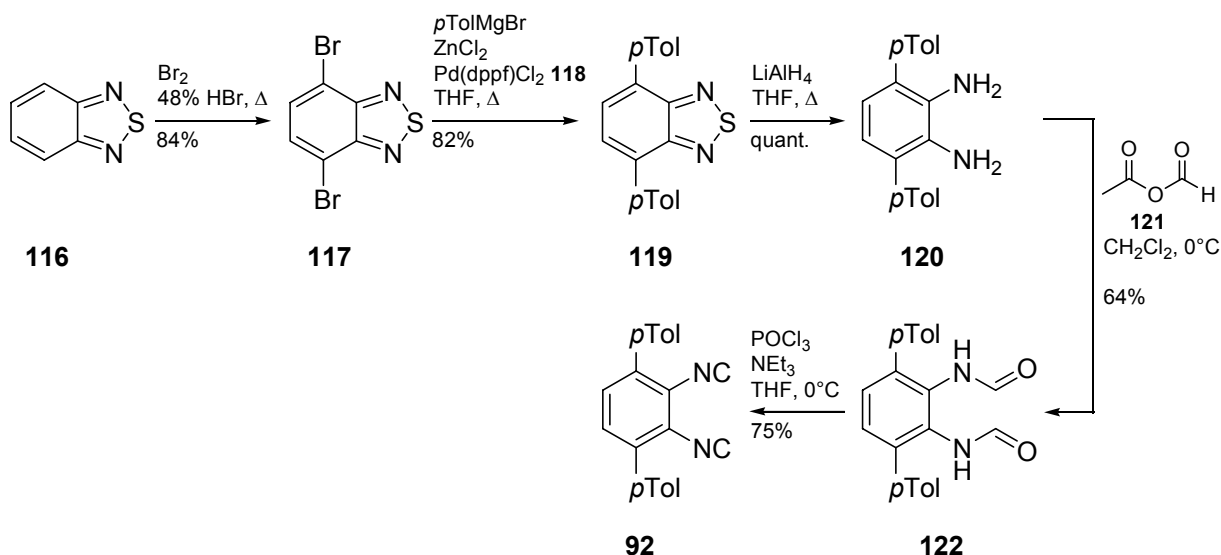


Abbildung 4.1: Literaturbekannte Monomere $p\text{Tol(DIC) } \mathbf{92}$ und $n\text{PrOCH}_2,\text{Me(DIC) } \mathbf{94}$, die im Rahmen dieser Arbeit zu Vergleichszwecken synthetisiert wurden.

4.1.1.1 3,6-Bis(*p*tolyl)-1,2-phenyldiisocyanid $p\text{Tol(DIC) } \mathbf{92}$

Die bisher im Arbeitskreis etablierte Synthese von $p\text{Tol(DIC) } \mathbf{92}$ zeigt Schema 4.1.^[81, 100] Schlüsselschritt ist, wie auch in der von Ito *et al.* publizierte Synthese, eine doppelte Negishi-Kupplung von $\text{Br(BTD) } \mathbf{117}$ zu $p\text{Tol(BTD) } \mathbf{119}$, die die Funktionalität der 5,8-Position in den angestrebten Polychinoxalinen einbringt und zwei (hier frei rotierende) Biarylachsen aufbaut (Schema 4.1).

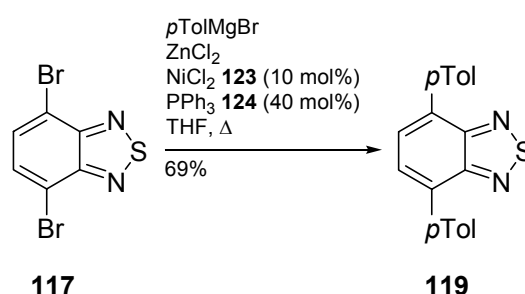


Schema 4.1: Bisherige Synthese von $p\text{Tol(DIC) } \mathbf{92}$ nach Arbeitskreisvorschrift.

Die Monomersynthese konnte im Rahmen dieser Arbeit an zwei weiteren Stellen verbessert werden.

Der für die Negishi-Kupplung eingesetzte, teure Katalysator Pd(dppf)Cl_2 **118** kann zwar aus günstigeren Vorläufern hergestellt werden,^[101, 102] unter Berücksichtigung der großen Menge (10 mol%) und des Syntheseaufwands wurden trotzdem leichter

zugängliche Katalysatoren für der Umsetzung getestet. Durch Zugabe von wasserfreiem Nickelchlorid **123** und Triphenylphosphan **124** wurde das doppelte Negishi-Kreuzkupplungsprodukt *p*Tol(BTD) **119** in 69 % Ausbeute erhalten (Schema 4.2). Damit die Aufreinigung weiterhin durch Filtration über Kieselgel erfolgen kann, wurde überschüssiges Triphenylphosphan **124** im Rohprodukt durch Ausschütteln mit 3%iger H₂O₂-Lösung oder Einleiten von Luft über Nacht zum polareren Triphenylphosphanoxid **125** umgesetzt.



Schema 4.2: Nickel-katalysierte Negishikupplung zu *p*Tol(BTD) **119**.

Durch Kristallisation aus Aceton konnten Einkristalle des Heterocyclus **119** gewonnen werden, die Kristallstruktur zeigt Abbildung 4.2.

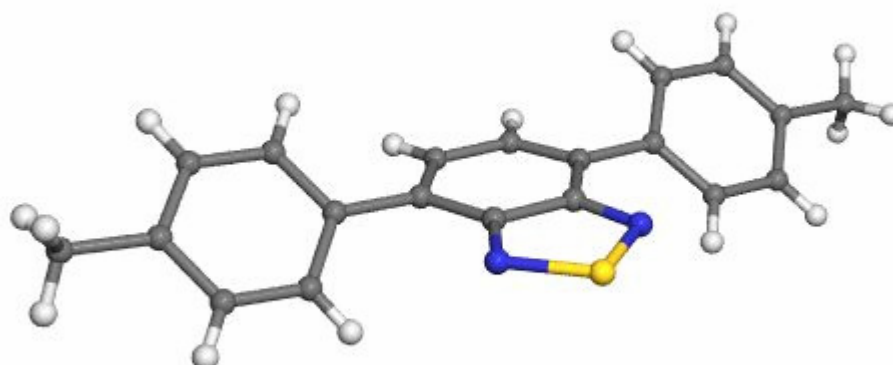


Abbildung 4.2: Kristallstruktur von *p*Tol(BTD) **119**.

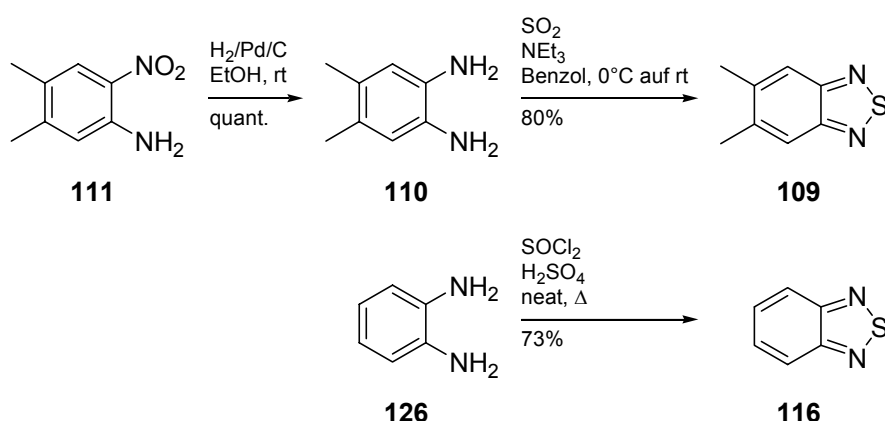
Durch diese Reaktionsbedingungen für die Negishi-Kupplung mit einem preisgünstigeren Katalysesystem war es möglich, größere Mengen *p*Tol(BTD) **119** herzustellen. Das dazu benötigte Edukt Br(BTD) **117** wurde in einem dieser Anforderung entsprechenden Maßstab synthetisiert. Durch Ersetzen der

Umkristallisation aus Methanol durch eine kontinuierliche Extraktion des Rohprodukts in einer Soxhlett-Apparatur mit Ethanol konnte die Ansatzgröße bis auf 630 mmol (180 g Produkt) erhöht werden.

4.1.1.2 4,5-Bis(*n*propoxymethylen)-3,6-dimethyl-1,2-phenylendiisocyanid *n*PrOCH₂,Me(DIC) **94**

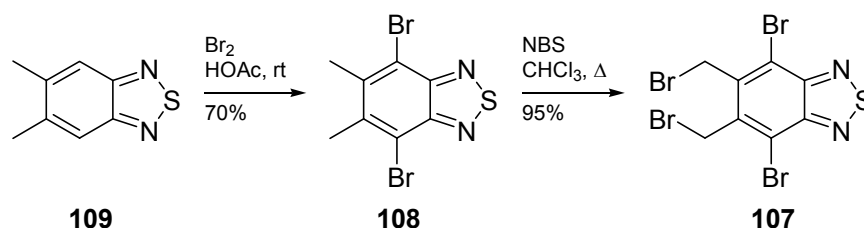
Das von Ito *et al.* als Referenz genutzte Monomer *n*PrOCH₂,Me(DIC) **94** wurde in Anlehnung an die Literatur synthetisiert (vgl. Retrosynthese in Schema 2.22, Seite 35).

Die Reduktion des Nitroanilins **111** mit H₂/Pd/C verläuft quantitativ, das oxidationsempfindliche Diamin wird direkt weiter umgesetzt zu dem Benzothiadiazol **109** (Schema 4.3). Dabei wird SO₂ als Elektrophil eingesetzt. Bei Verwendung von Thionylchlorid kommt es aufgrund der gegenüber *o*-Phenylendiamin **126** gesteigerten Nucleophilie zu starker Nebenproduktbildung.



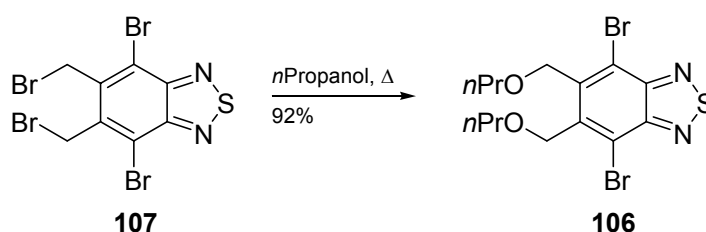
Schema 4.3: Synthese von Me,H(BTD) **109** und im Vergleich dazu Synthese von (BTD) **116**.

Das so erhaltene Me,H(BTD) **109** wird nun in einer zweistufigen Sequenz bromiert, zunächst mittels elektrophiler aromatischer Substitution (**109** zu **108**), anschließend per radikalischer benzyli-scher Bromierung (**108** zu **107**) umgesetzt (Schema 4.4). Der Versuch, beide Bromierungen direkt in einem Reaktionsgefäß durchzuführen führt zu einer nicht auftrennbaren Mischung unvollständig bromierter Derivate.



Schema 4.4: Zweistufige Bromierung von Me,H(BTD) **109** zu BrCH₂,Br(BTD) **107**.

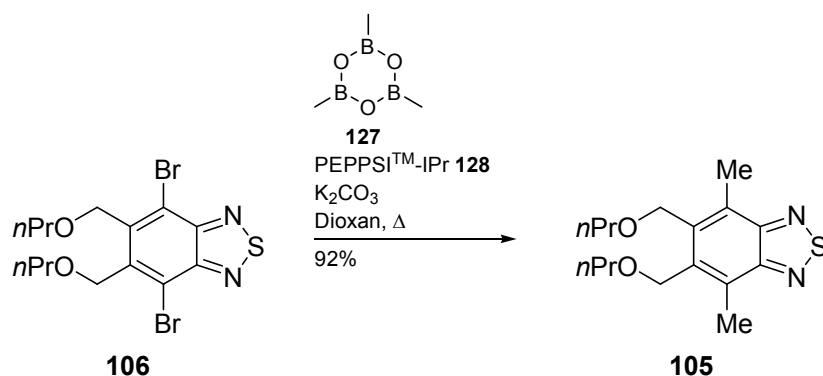
Nach Ito *et al.* erfolgt die Synthese des *n*Propylethers durch nucleophile Substitution mit einem Magnesiumalkoholat in Gegenwart des Lösungsmitteladditivs HMPA. Da auf dieses krebserregende Additiv nach Möglichkeit verzichtet werden sollte, wurde verschiedene Alkoxydationen (Li⁺-, Na⁺-, K⁺-propanolat) als Nucleophil in verschiedenen Lösungsmitteln (*n*Propanol, THF, DMSO) untersucht. All diese Varianten führten jedoch zu erheblicher Nebenproduktbildung (vermutlich aufgrund der Basizität der eingesetzten Alkoholate) und lieferten ein untrennbares Gemisch des Mono- und Disubstitutionsprodukts. Andere Varianten zur Benzylierung eines Alkohols schlugen ebenso fehl (KI/K₂CO₃/DMAP,^[6] Na₂S/S₈/H₂O^[103]). Umsetzung des Edukts **107** in siedendem *n*Propanol ohne jegliche Zusätze lieferte schließlich nach 46 Stunden 92% des gewünschten Substitutionsproduktes **106** (Schema 4.5). Hier konnte das Protokoll von Ito *et al.* entscheidend verbessert werden.



Schema 4.5: Benzyliche nucleophile Substitution an **107** zum Diether **106**.

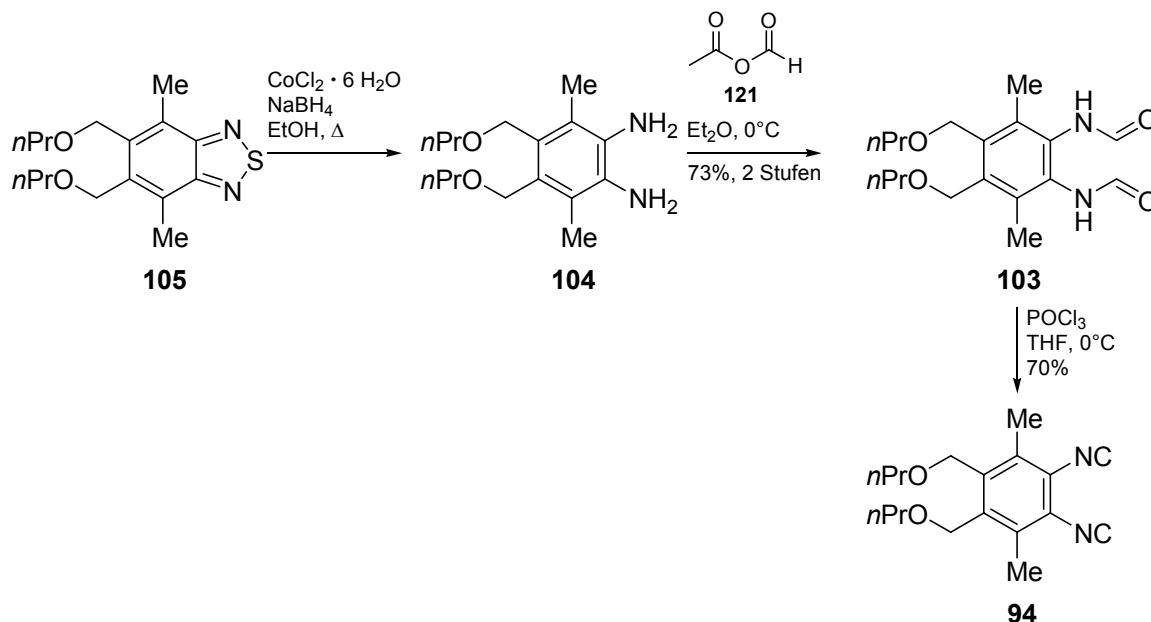
Für das Einbringen der Methylgruppen wird von Ito *et al.* vor 2009 eine Negishi-Kupplung vorgeschlagen. Das dabei eingesetzte Methylzinkchlorid sollte durch eine leichter zugängliche Methylmetallspezies ersetzt werden. Dafür wurden AlMe₃ und ZnMe₂ untersucht, in beiden Fällen konnte jedoch keine Produktbildung beobachtet werden. Der Einsatz von Trimethylboroxin **127** in einer Suzuki-Kreuzkupplung unter Einsatz von PEPPSITM-IPr **128** als Katalysator lieferte das gewünschte doppelte Suzuki-Kreuzkupplungsprodukt in 95% Ausbeute (Schema 4.6).^[104] Diese Methode

wird auch von Suginome *et al.* in der Synthese des phosphanfunktionalisierten Monomers **112** (Schema 2.23) eingesetzt.^[90]



Schema 4.6: Suzuki-Kreuzkupplung zu *n*PrOCH₂Me(BTD) **105**.

Die finalen Schritte der Monomersynthese zeigt Schema 4.7. Die dabei eingesetzte Reduktion mit NaBH₄ am *in-situ* erzeugten Heterogenkatalysator „CoB₂“^[105] verläuft quantitativ,^[106] das Rohprodukt der Reduktion kann direkt zur Formylierung mit dem gemischten Anhydrid **121** eingesetzt werden. Das Bisformamid **103** schließlich wird mit POCl₃ zum Diisocyanid **94** dehydratisiert.

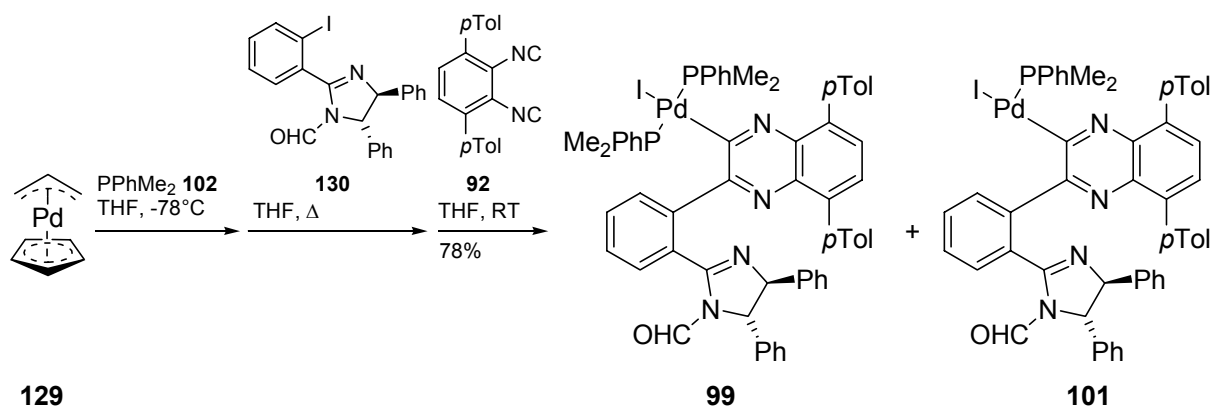


Schema 4.7: Reduktions-, Formylierungs- und Dehydratisierungssequenz zum Monomer *n*PrOCH₂Me(DIC) **94**.

4.1.2 Initiator-Komplex **99**

Der selektivste in der Literatur vorgeschlagene Polymerisationsinitiator für aromatische Diisocyanide ist der chirale Palladiumkomplex **99**. Dieser wurde nach

Literaturvorschrift hergestellt, die Synthese zeigt Schema 4.8.^[84] Von Ito und Suginome *et al.* wird beschrieben, dass dieser Initiator, als Monophosphan-Komplex **101** aus der Synthese erhalten, vor der Polymerisation mit einem Äquivalent Dimethylphenylphosphan **102** umgesetzt wird, um maximale Gangselektivität zu erzielen.



Schema 4.8: Synthese des Polymerisationsinitiators **99**.

Das aus der in Schema 4.8 gezeigten Synthese erhaltene Gemisch wurde durch Säulenchromatographie gereinigt, die ¹H-NMR-Spektren der Produktfraktionen wiesen jedoch bei 300 K ausgesprochen breite Linien auf (Abbildung 4.3, unten). Dies kann mehrere Gründe haben, am wahrscheinlichsten ist ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Monophosphan-Komplex **101** und dem Diphosphan-Komplex **99**; eine gehinderte Rotation um eine Biarylachse aber auch eine *cis-trans*-Isomerisierung (*P,P-cis* ↔ *P,P-trans*) kann nicht ausgeschlossen werden. Durch Tieftemperatur-NMR-Spektren konnte der Austausch verlangsamt und ein Verhältnis von **101** zu **99** von 15 zu 85 bestimmt werden (Abbildung 4.3, oben).

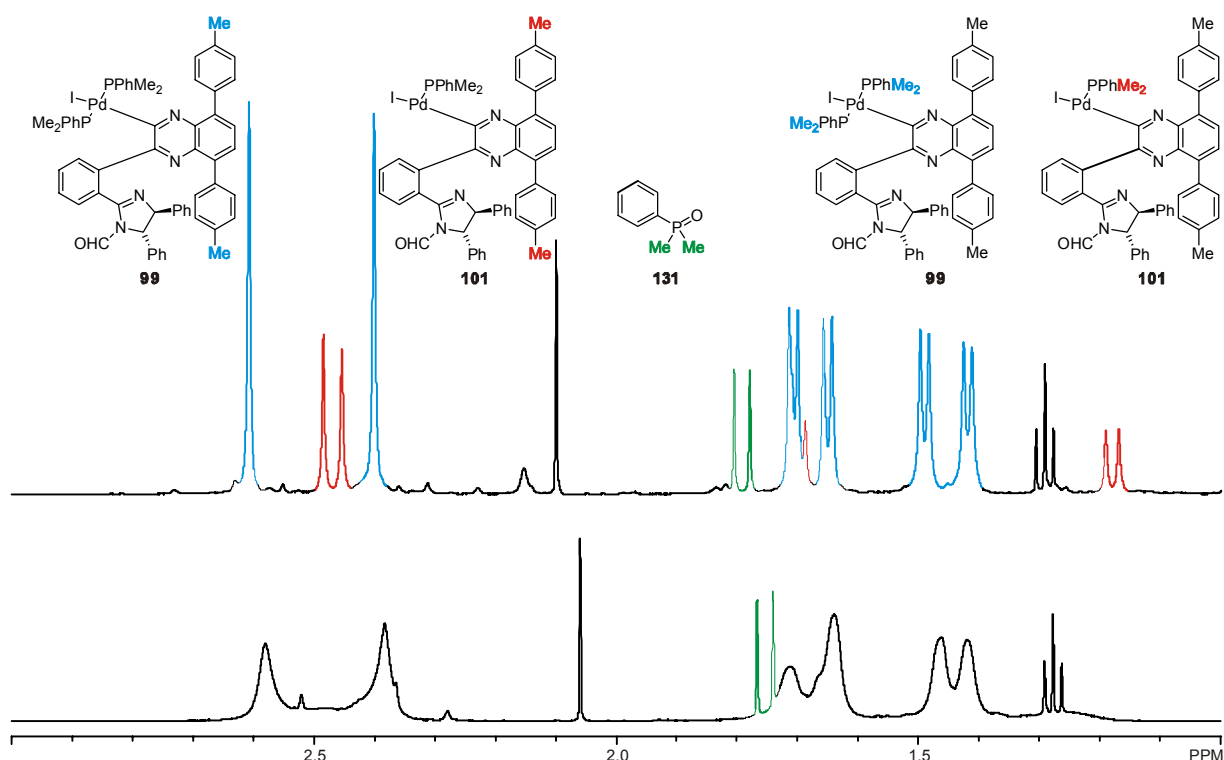


Abbildung 4.3: Ausschnitt eines ^1H -NMR-Spektrums (CHCl_3) einer Mischung aus **99** und **101** bei 300 K (unten) und 233 K (oben): Signale des Monophosphinkomplexes **101** in rot, des Diphosphinkomplexes **99** in blau und des Phosphanoxides **131** in grün.

Damit konnte die Ausbeute für die Mischung der Komplexe auf 78% bestimmt werden. Eine Trennung dieses Komplexmischs war aufgrund des dynamischen Gleichgewichts zwischen den beiden Spezies nicht möglich, jedoch wurde durch längeres Lagern der Probe in Lösung eine Veränderung beobachtet. Die ehemals breiten Linien des Komplexmischs wurden nach einigen Tagen zu einem scharfen Signalsatz, der dem Monophosphan-Komplex **101** zugeordnet werden kann (Abbildung 4.4).

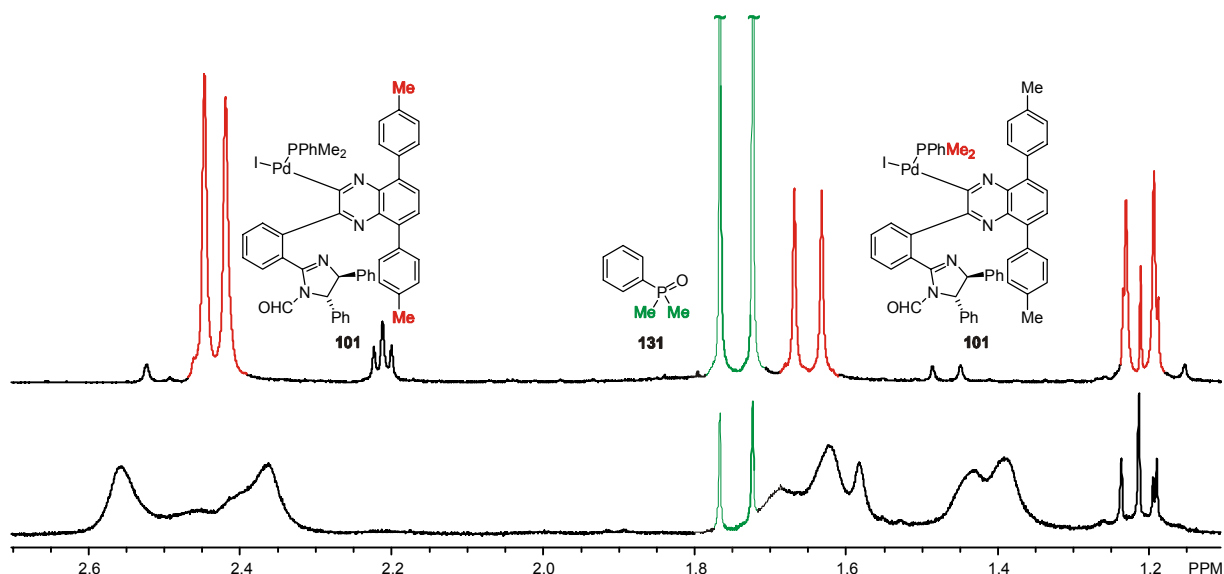


Abbildung 4.4: Hochfeldausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (CHCl_3) der Mischung aus **101** und **99**, frisch abgefüllt (unten) und nach 120 h in Lösung (oben), Signale des Monophosphan-Komplexes **101** in **rot**, Dublett ($^2J_{\text{H,P}} = 13 \text{ Hz}$) der Methylgruppen des Dimethylphenylphosphanoxids **131** in **grün**.

Die Veränderung des Gemisches konnte durch zeitaufgelöste NMR-Messungen verfolgt werden. Über einen Zeitraum von 137 Stunden wurde die Veränderung des ^1H -NMR-Spektrums aufgezeichnet, einen Ausschnitt dieser Messungen zeigt Abbildung 4.5. Bei gleichzeitigem Ansteigen des Dubletts der Methylgruppen des Phosphanoxids **131** werden die Signale im restlichen Spektrum schärfer.

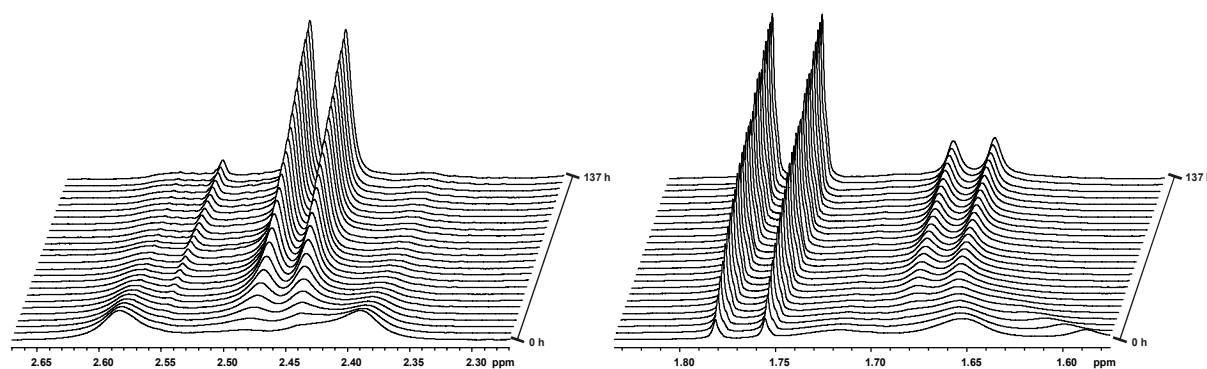


Abbildung 4.5: Ausschnitte aus zeitaufgelösten ^1H -NMR-Spektren eines Gemisches von **99** und **101**, links der Bereich der *p*Tolyl-Methylgruppen, rechts der Bereich der Methylgruppen des Phosphanoxids **131** (d, 1.77 ppm, $^2J_{\text{H,P}} = 13 \text{ Hz}$) und eine der diastereotopen Methylgruppen des Phosphans in **99** (brd, 1.67 ppm, $^2J_{\text{H,P}} = 10.7 \text{ Hz}$).

Ähnlich wie im Protonenspektrum kann auch im ^{31}P -Spektrum die Veränderung des Gemisches nachvollzogen werden. In einer frisch abgefüllten Probe sind vier Signale zu erkennen, ein AB-Spinsystem (Dubletts bei -14.2 ppm und -10.6 ppm; $^2J_{\text{P,P}} = 399 \text{ Hz}$), das dem *trans*-Diphosphan-Komplex **99** zugeordnet werden kann, ein Singulett (3.4 ppm) für den Monophosphan-Komplex **101** und ein Singulett (33.8

ppm) für das Phosphanoxid **131**. Bei wiederholten Messungen über einen Zeitraum von 71 Stunden steigen die Signale für das Phosphanoxid **131** und den Monophosphan-Komplex **101** an, während die Signale des Diphosphan-Komplexes **99** an Intensität abnehmen.^[107]

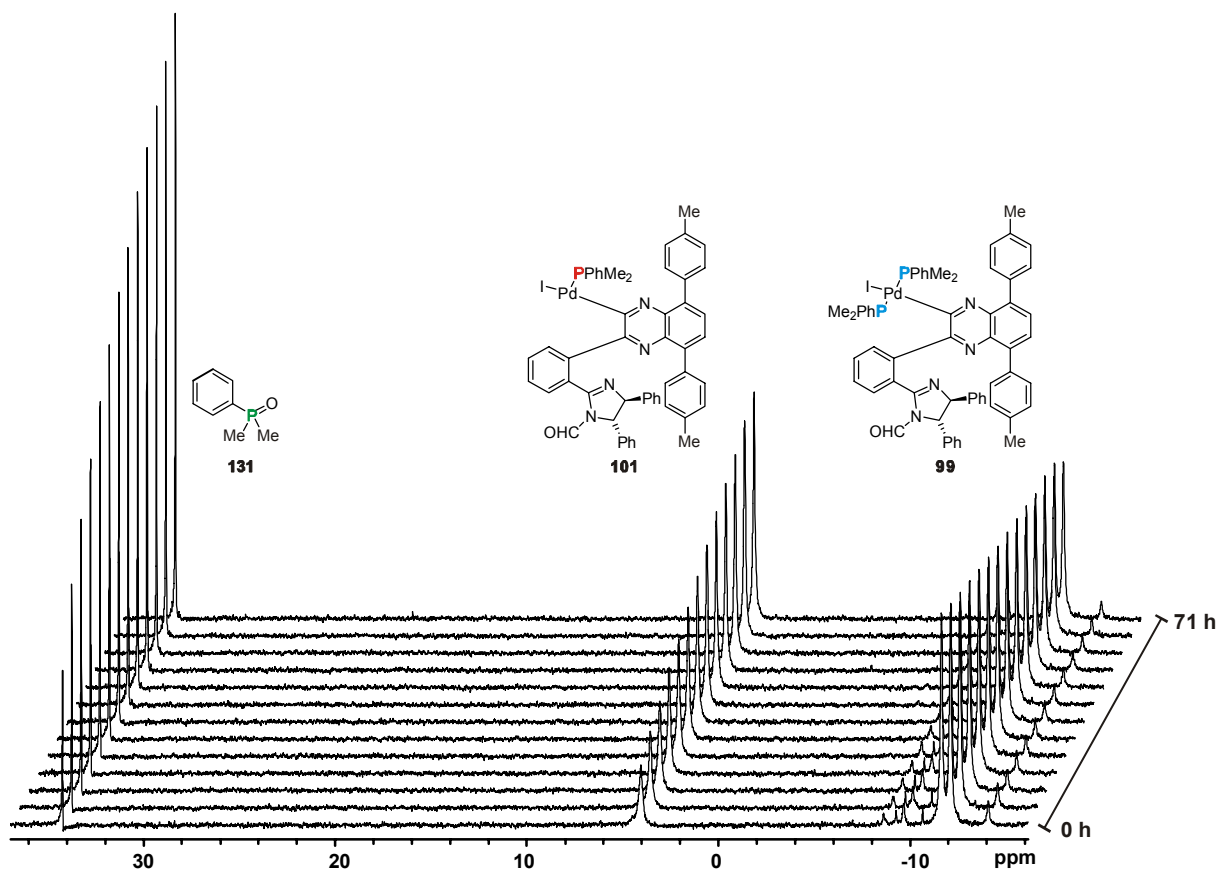


Abbildung 4.6: Zeitaufgelöste ^{31}P -NMR-Spektren (CHCl_3) eines Gemischs von **99** und **101**. AB-Spinsystem des Diphosphan-Komplexes **99** hochfeld (-14.2 und -10.6 ppm, $^2J_{\text{P,P}} = 399$ Hz), Singulett des Monophosphan-Komplexes **101** bei 3.4 ppm und Singulett des Phosphanoxids **131** tieffeld (33.8 ppm).

Das Verhältnis zwischen Monophosphan-Komplex **101** und Phosphanoxid **131** bleibt über den Verlauf der Messungen gleich, die Zunahme der beiden Signale deckt sich mit der Abnahme der Signale des Diphosphan-Komplexes **99** (Abbildung 4.7).

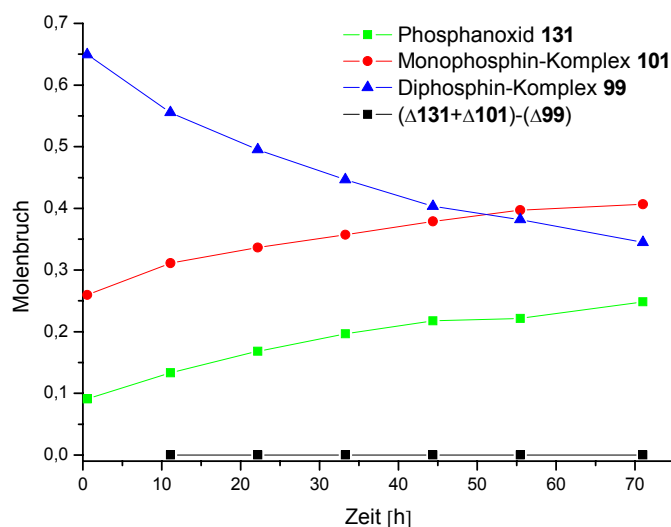


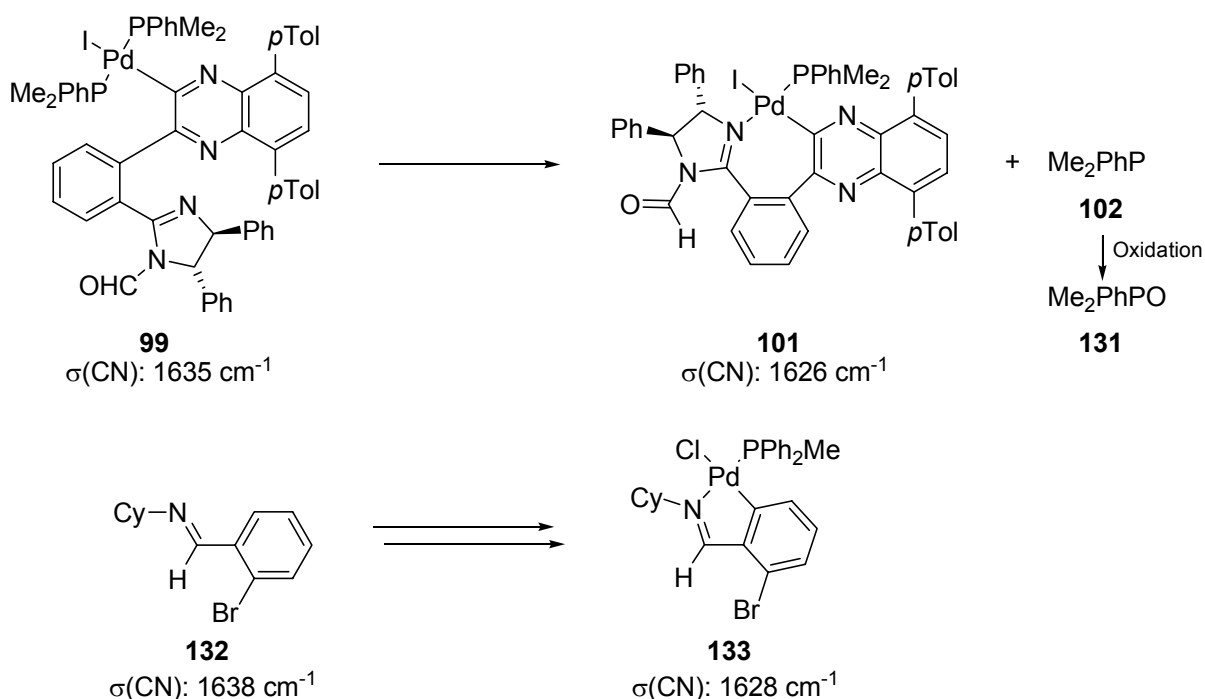
Abbildung 4.7: Verlauf der Integrale der Signale im zeitaufgelösten ^{31}P -Spektrum in Abbildung 4.6 (Phosphanoxid **131** grün, Monophosphan-Komplex **101** rot, Diphosphan-Komplex **99** blau).

Durch Zugabe von Dimethylphenylphosphan **102** zu einer gealterten Probe kann der Ursprungszustand wieder hergestellt werden. All diese Hinweise deuten auf einen kinetisch labilen Diphosphan-Komplex **99** hin, der durch Dissoziation eines Phosphanliganden **102** in den Monophosphan-Komplex **101** schnell auf der Zeitskala eines ^1H -NMR-Experiments übergeht. Der freie Phosphanligand kann durch im Lösungsmittel gelösten Sauerstoff irreversibel oxidiert werden und verschiebt so das Gleichgewicht schließlich vollständig auf die Seite des Monophosphan-Komplexes **101**. Wegen des dynamischen Verhaltens des Diphosphan-Komplexes **99** wurden strukturelle Untersuchungen am stabileren Monophosphan-Komplex **101** durchgeführt.

Von Initiator **101** ist keine Kristallstruktur publiziert, Ito *et al.* äußerten in einer Fußnote die Vermutung, es könne sich dabei um einen 7-gliedrigen Palladacyclus handeln, konnten dies jedoch nicht durch experimentelle Daten stützen. Dabei könnte ausgehend vom Diphosphan-Komplex **99** unter Substitution eines Phosphan-Liganden durch den Amidin-Stickstoff der Palladacyclus geschlossen werden (Schema 4.9, oben).

Vergleicht man die beiden IR-Banden für die CO- und die CN-Streckschwingung im formylierten Amidin-Teil des Monophosphan-Komplexes **101** und einer Mischung aus Mono- und Diphosphan-Komplex, so fällt auf, dass die CO-Streckschwingung des

Formamids unverändert bei 1700 cm^{-1} verbleibt, während die CN-Schwingung sich von 1635 cm^{-1} in der Mischung zu 1626 cm^{-1} im Monophosphan-Komplex **101** verändert (Schema 4.9). Diese bathochrome Verschiebung wird beispielsweise beobachtet bei der Koordination von Iminen in Palladium(II)-Komplexen. So verändert sich die Wellenzahl der CN-Streckschwingung des Imins **132** im freien Zustand von 1638 cm^{-1} zu 1628 cm^{-1} im Palladiumkomplex **133** (Schema 4.9).^[108, 109] Da sich nur die Amidin-Streckschwingung ändert, könnte dies auf eine selektive Koordination des Amidin-Stickstoffs hindeuten.



Schema 4.9: Vorgeschlagene intramolekulare Amidin-Koordination von **101** ähnlich der Koordination von Imin **132** in Komplex **133** und dessen damit verbundene bathochrome Verschiebung der IR-Schwingungsfrequenz.^[108, 109]

Um noch weitere Hinweise auf die vermutete intramolekulare Koordination zu erhalten wurde eine Serie von ^1H - ^{31}P -HMBC-Experimenten für unterschiedliche Kopplungskonstanten $J_{\text{H,P}}$ von 10, 5 und 2 Hertz angefertigt. In einem P-N-Komplex könnte eine Korrelation zwischen den Dihydroimidazol-Protonen und dem Phosphanliganden zu beobachten sein. In allen drei Spektren ist ein Kreuzsignal für das dem Amidin näher stehenden Proton zum palladium-kordinierenden Phosphoratom zu beobachten, in den Korrelationsspektren für kleinere Kopplungskonstanten sogar für beide Dihydroimidazol-Protonen (Abbildung 4.8).

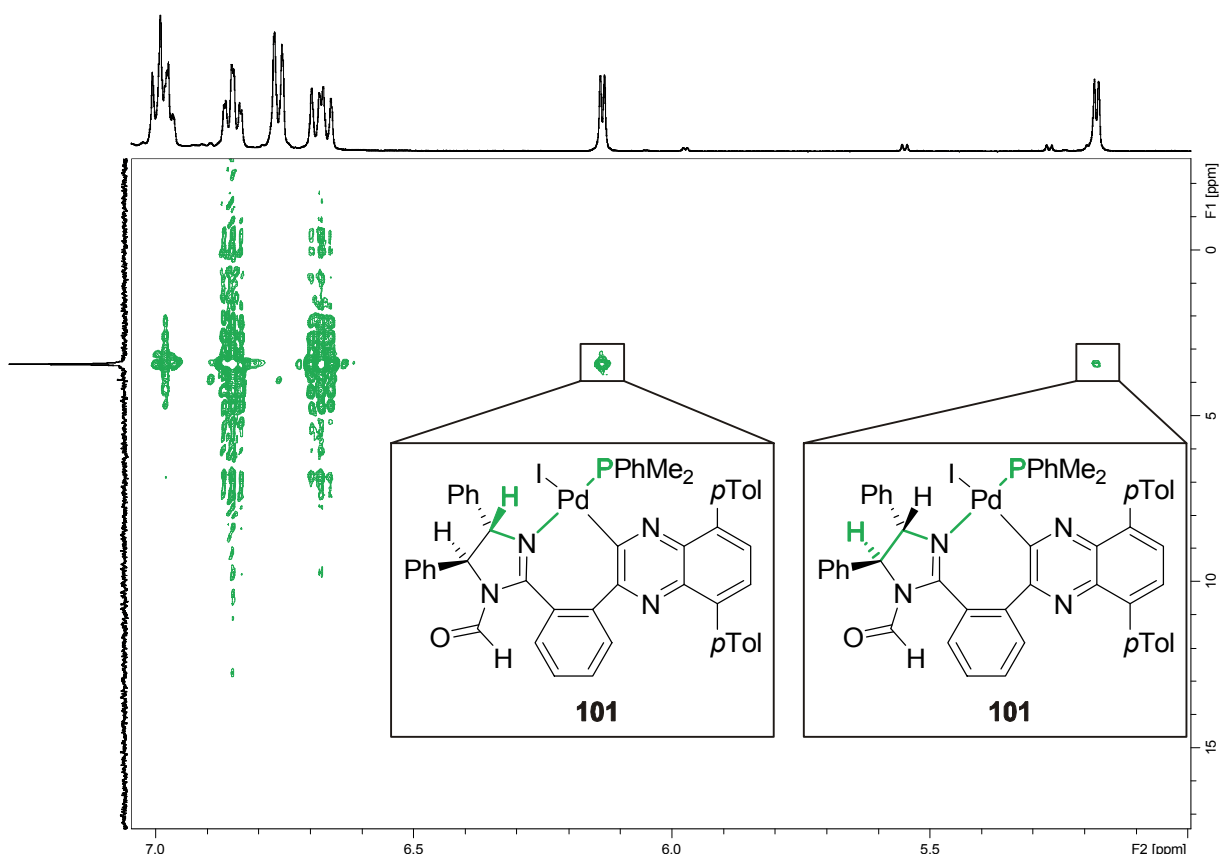


Abbildung 4.8: Ausschnitt des ^1H - ^{31}P -HMBC-Spektrums von Monophosphan-Komplex **101** für $J_{\text{H,P}} = 5\text{ Hz}$ (In den Kästen sind jeweils in **grün** die den Kreuzsignalen zugeordneten Kopplungspfade dargestellt).

Da für die beobachtete Korrelation ohne den siebengliedrigen Palladacyclus eine Kopplung über 9 Bindungen notwendig wäre, kann dies als sehr starker Hinweis auf eine intramolekulare Koordination des Palladium durch den Amidin-Stickstoff gewertet werden.

Eine Aussage über die Komplexgeometrie zu treffen ist schwierig, selbst wenn man einen bisher in den Abbildungen gezeigten quadratisch planaren Palladiumkomplex als gegeben ansieht. Die beiden möglichen Isomere *P,N-cis* und *P,N-trans* sollten sich durch ihre Kopplungskonstanten $^2J_{\text{C,P}}$ und $^2J_{\text{P,N}}$ stark unterscheiden, üblicherweise sind beide *trans*-Kopplungen eine Größenordnung größer als die jeweilige *cis*-Kopplung.^[110-112] Da jedoch das palladiumtragende Kohlenstoffatom nicht eindeutig zuordenbar ist, wäre die einzige Möglichkeit die Bestimmung der $^2J_{\text{N,P}}$, was aber wegen der niedrigen natürlichen Häufigkeit von ^{15}N üblicherweise mit ^{15}N -markierten Substanzen durchgeführt wird. Die vollständige Struktur des Initiatorkomplexes **101** konnte also nicht aufgeklärt werden, die intramolekulare Koordination des Palladium

durch den Amidin-Stickstoff beim Übergang zum Monophosphan-Komplex **101** kann aber als sicher angesehen werden.

4.1.3 Polymerisationen

Nach der von Ito *et al.* „beschriebenen“ Monomersynthese und der Aufklärung der dynamischen Struktur des Initiators wurden die eigentliche Polymerisationsreaktion und die Analytik der entstehenden Polychinoxaline untersucht.

Bei der Polymerisationsreaktion stellt vor allem die lange Reaktionszeit für sterisch anspruchsvolle Monomere ein Problem dar. So benötigt eine Polymerisation für das Monomer *p*Tol(DIC) **92** mit einem Monomer/Initiator-Verhältnis von 40/1 bei Raumtemperatur 5 Tage zur vollständigen Abreaktion. Die Polymerisation von sterisch weniger anspruchsvollen Monomeren wie *n*PrOCH₂,Me(DIC) **94** verläuft innerhalb von 12-18 Stunden. Des Weiteren sollte geklärt werden, ob und wie es zu der beobachteten Selektivitätssteigerung durch Phosphanzugabe kommt.

4.1.3.1 Polymerisation mit/ohne Phosphanzugabe

Die Gangselektivität der Polymerisation wird durch das Verhältnis der diastereomeren helikalen Oligomere festgelegt. Diese können für den von Ito *et al.* näher untersuchten Binaphthylinitiator **97** bis etwa zum Di- bzw. Trimer ineinander übergehen (vgl. Kapitel 2.2.2.3), so dass eine starke Beeinflussung des Diastereomerengleichgewichts auf dieser Stufe zu einer selektiven Polymerisation führt. Also sollte auch der berichtete Gangselektivitätsunterschied zwischen den Mono- und Diphosphan-Komplexen **101** und **99** in einer unterschiedlichen Population von diastereomeren Oligomeren begründet liegen. Ito *et al.* erwähnen auch, dass die isolierten Oligomere aus Initiator **97** und Monomer *n*PrOCH₂,Me(DIC) **94** (M/I = 2/1) teilweise auch als Monophosphan-Komplexoligomere isoliert werden,^[81] die Phosphanliganden dissoziieren also auch in den wachsenden Oligomeren (Abbildung 4.9).

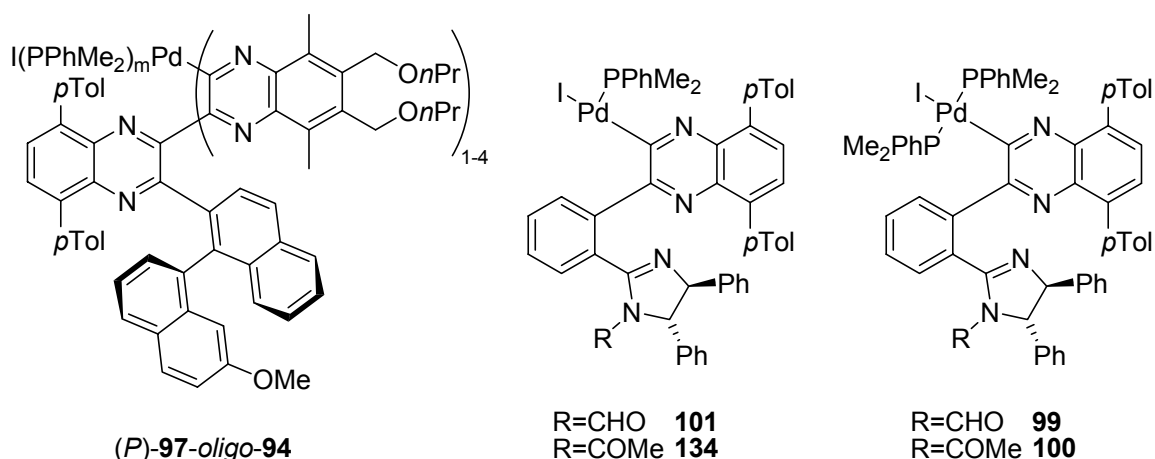
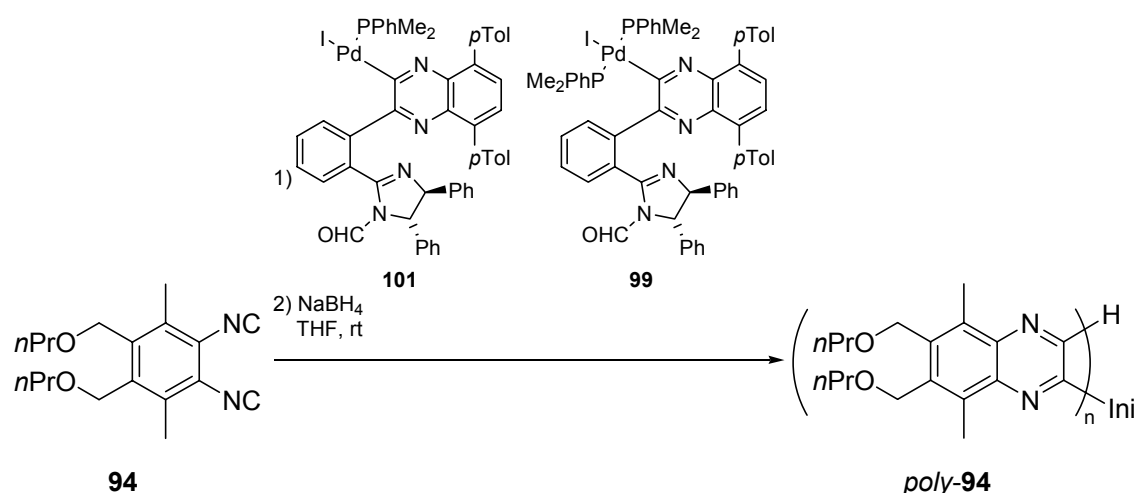


Abbildung 4.9: Aus dem Binaphthylinitiator **97** erhaltene Oligomere **97-oligo-94**, sowie die nach 2002 von Ito *et al.* eingesetzten Initiatoren **101**, **99**, **134** und **100**.

Auch wurde bei Polymerisationen mit chiralen Phosphanen quasi keine Selektivität der Polymerisation beobachtet.^[113] Diese Fakten weisen darauf hin, dass während der Polymerisation die Phosphanliganden durchaus austauschen, damit sollte der Unterschied in den erzielten Selektivitäten gering sein.

In der aktuellsten Publikation von Suginome *et al.* aus 2009 wird zu dem acylierten Monophosphan-Komplex **134** gezielt ein halbes Äquivalent Dimethyl-phenylphosphan **102** zugesetzt, um maximale Gangselektivität zu erreichen (Abbildung 4.9).^[90] Auch hier wird darauf verwiesen, dass bereits die Zugabe eines leichten Überschusses an Phosphan **102** eine erhöhte Selektivität liefert.

Um die Notwendigkeit der Zugabe von zusätzlichem Phosphan zu der Reaktionsmischung zu untersuchen, wurden Polymerisationen mit dem von Ito und Suginome *et al.* am besten untersuchten Monomer $n\text{PrOCH}_2\text{Me(DIC)}$ **94** durchgeführt, deren Bedingungen in Tabelle 4.1 aufgelistet sind (Schema 4.10). Zum einen wurde die 85/15 (**99/101**) Mischung aus Di- und Monophosphan-Komplex eingesetzt, wie sie aus der Initiatorsynthese erhalten wurde (vgl. Kapitel 4.1.2). In einem anderen Experiment wurde soviel Dimethylphenylphosphan **102** zugefügt, dass reiner Diphosphan-Komplex **99** vorlag. Die Analytik der erhaltenen Polymere erfolgte durch GPC gegen Polystyrolstandards, um gegen die von Ito *et al.* auf dieselbe Weise erhaltenen Daten referenzieren zu können.



Schema 4.10: Polymerisation von Monomer $n\text{PrOCH}_2\text{Me}(\text{DIC})$ **94** in Anlehnung an Ito und Suginome *et al.* mit unterschiedlichen Initiator-Mischungen.

Tabelle 4.1: Untersuchte Initiator-Mischungen und Polymerisationsergebnisse.

#	M/I	Initiator	Ausbeute [%]	Polmer	M_p^b	PDI
1	40	99 ^{a)}	95	<i>poly-94</i>	28031	3.14
2	40	99/101 85/15	93	<i>poly-94</i> (85/15)	14186	1.57

a) erzeugt aus der 85/15-Mischung **99/101** durch Zugabe von Dimethylphenylphosphan **102**; b) bestimmt durch GPC gegen PS-Standards.

Die erhaltenen Ausbeuten sind hoch, dies ist aber darauf zurückzuführen, dass die Polymere durch Umfällen aus Methanol nicht von den niedermolekularen Verunreinigungen abgetrennt werden konnten. Die erhaltenen Polymeren *poly-nPrOCH₂Me(DIC)* *poly-94* werden von Ito *et al.* für die weiteren Untersuchungen und zur CD-Spektroskopie per präparativer GPC gereinigt. Die im Arbeitskreis zur Verfügung stehende präparative GPC-Ausrüstung wurde versuchsweise zur Trennung der Polymerproben eingesetzt, die erhaltenen Proben zeigten jedoch in einem anschließenden analytischen Lauf ein stark verändertes Chromatogramm (Abbildung 4.10).

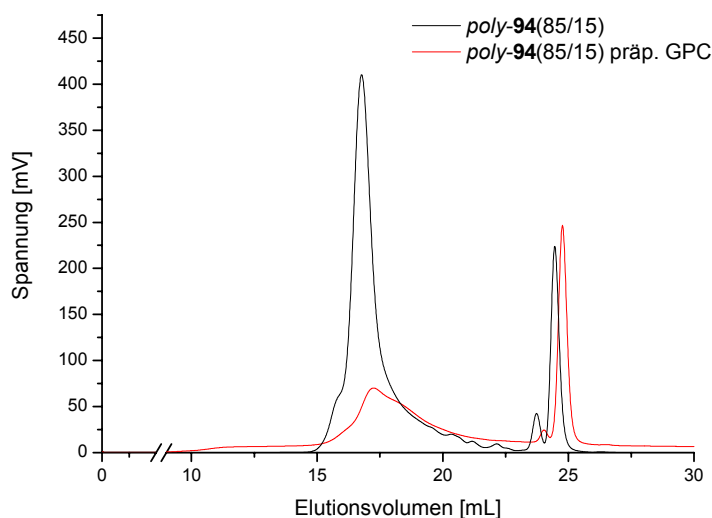


Abbildung 4.10: GPC Chromatogramm von *poly-94* vor (**schwarz**) und nach (**rot**) der versuchten Aufreinigung durch präparative GPC.

Weil die Polymere nicht gemäß der in der Literatur vorgeschlagenen Methode gereinigt werden konnten, wurden von den direkt aus der Polymerisation erhaltenen Proben, mit allen niedermolekularen Verunreinigungen, CD-Spektren gemessen (Abbildung 4.11).

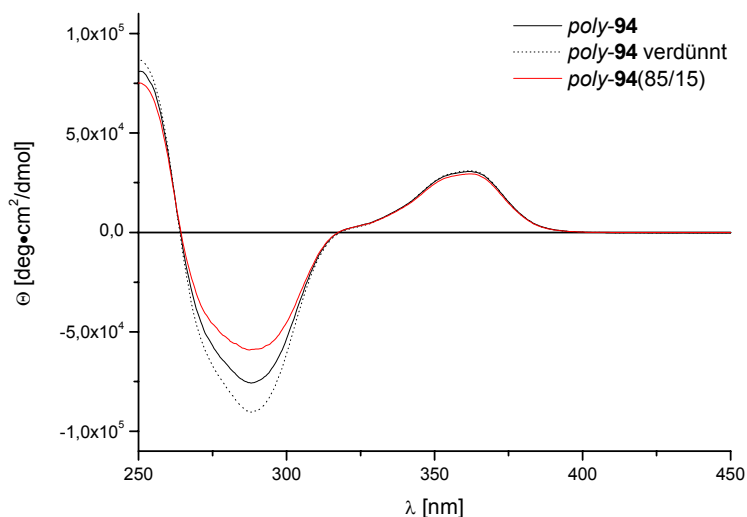


Abbildung 4.11: CD-Spektren der aus den unterschiedlichen Polymerisation (vgl. Tabelle 4.1) erhaltenen *poly-nPrOCH₂,Me(DIC)* *poly-94* (mit Phosphan-Zusatz **schwarz**, ohne Phosphanzusatz (85/15) **rot**).

Dabei fällt auf, dass die CD-Spektren oberhalb des Nulldurchgangs bei 317 nm quasi identisch sind, zwischen 264 nm und 317 nm jedoch stark unterschiedliche

Intensitäten aufweisen. Durch Verdünnen einer Probe konnte die Intensität in diesem Bereich erhöht werden. Da im betrachteten Konzentrationsbereich (2-5 mg Substanz auf 100 mL CHCl₃) intermolekulare Wechselwirkungen als Ursache unwahrscheinlich sind, könnte es sich um ein Artefakt aus der Messung handeln. CD-Spektrometer arbeiten im Gegensatz zu Standard-UV Geräten mit variabler Detektorspannung. Dadurch kommt es zu unterschiedlich starkem Rauschen im aufgenommenen Spektrum in Abhängigkeit der Absorption der Probe bei einer gegebenen Wellenlänge. Für alle betrachteten Polymere steigt die Absorption zu niedrigen Wellenlängen an, so kann es durch unterschiedliche Absorption zu unterschiedlichen Signalintensitäten kommen. Zur Bestimmung der Gangselektivität ziehen Ito *et al.* die Intensität der Bande bei 363 nm heran, diese liegt bei den hier erhaltenen Polymeren für *poly-n*PrOCH₂Me(DIC) **poly-94** bei 30431 (verdünnt 30901) und für *poly-94*(85/15) bei 29326 deg·cm²/dmol; diese Werte sind deutlich geringer als die von Ito *et al.* publizierten 41500 deg·cm²/dmol (abgeschätzt aus einer Grafik),^[84] jedoch wurden diese Werte für per präparativer GPC aufgereinigte Polymerproben erhalten. Für andere funktionalisierte Polychinoxaline sind durch präparative GPC um ein Viertel verstärkte CD-Signale gegenüber dem Rohspektrum beobachtet worden,^[114] so dass der absolute Unterschied zwischen den Literaturdaten und den erhaltenen Proben vermutlich durch die niedermolekularen Verunreinigungen hervorgerufen wird. Der Unterschied zwischen den Proben mit und ohne Zugabe von Phosphan erscheint dagegen gering (<5%) und kann durchaus in den unterschiedlichen Anteilen an Verunreinigung begründet liegen. Alle weiteren Polymerisationen wurden direkt mit dem 85/15-Gemisch der Initiatoren **99/101** durchgeführt, was im Licht der aktuellsten Publikation von Suginome *et al.* auch ausreichend für ein hohes Maß an Gangselektivität ist.^[90]

4.1.3.2 Beschleunigung der Polymerisation

Die Geschwindigkeit der Polymerisation von Diisocyaniden nach Ito *et al.* ist in einem hohen Maße abhängig von der Substitution der betrachteten Monomere. Große Substituenten in 3,6-Position führen zu einer dramatischen Verlangsamung: Eine Polymerisation von *n*PrOCH₂Me(DIC) **94** mit M/I = 40 dauert 18 Stunden, im

Gegensatz dazu benötigt das sterisch anspruchsvollere Monomer *p*Tol(DIC) **92** 5 Tage bis zum vollständigen Umsatz.

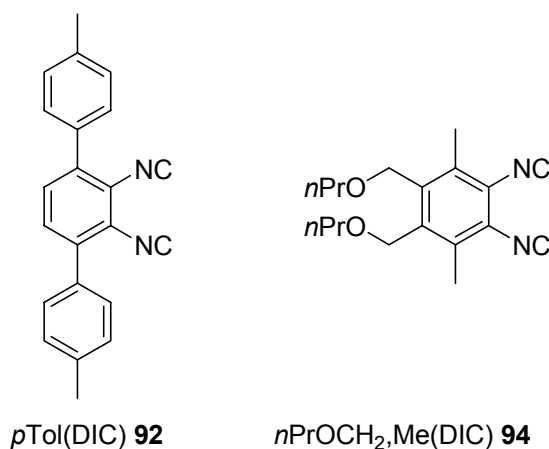


Abbildung 4.12: Monomere *p*Tol(DIC) **92** (Polymerisation in 5 Tagen) und *n*PrOCH₂,Me(DIC) **94** (Polymerisation innerhalb 18 Stunden).

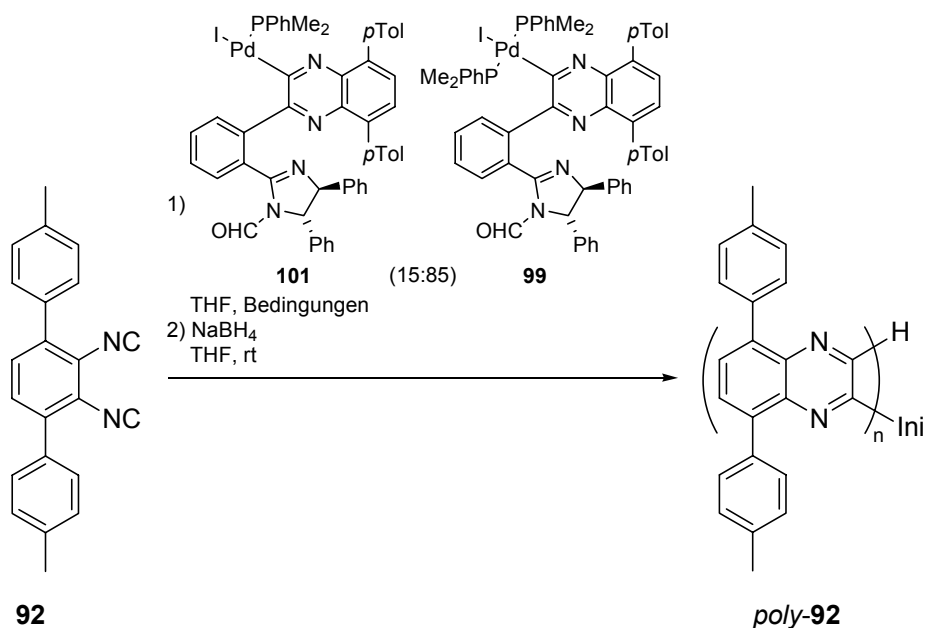
Nur eine Struktur ähnlich zu *p*Tol(DIC) **92** aber bietet die Möglichkeit, dynamisch stereogene (chirotope) Biarylachsen entlang des polymeren Rückgrats anzuordnen und den Einfluss der helikalen Überstruktur auf eine Katalyse in der Nähe dieser Achse zu beobachten. Um die Selektivität einer katalytisch aktiven Funktionalität zu erhöhen könnte es sogar notwendig sein, den sterischen Anspruch innerhalb des Monomers noch weiter zu erhöhen. Da die Gefahr besteht, dass diese Monomere dann nicht mehr polymerisierbar sein könnten, wurden die Möglichkeiten einer Beschleunigung der Polymerisation untersucht.

Um einen Hinweis auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu erhalten wurden Mischungen von Initiator **101** und Monomer *p*Tol(DIC) **92** nach unterschiedlichen Zeiten in Lösung IR-spektroskopisch analysiert. Lösungsmittel dabei waren Dichlormethan oder Benzol, wobei letzteres den Vorteil hat, dass aus einer in flüssigem Stickstoff gefrorenen und damit nicht mehr reagierenden Probe das Lösungsmittel ablyophilisiert werden kann. Diese Abweichung vom eigentlichen Reaktionsmedium (THF) ändert natürlich die absolute Geschwindigkeit der Reaktion, es ist jedoch anzunehmen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt derselbe bleibt. Ist das Lösungsmittel erst einmal entfernt, sind die Proben stabil und ändern sich innerhalb von 24 Stunden nicht.

Schon nach einer Minute, dem kürzesten erfassten Zeitintervall, kann im IR-Spektrum der Reaktionsmischung zusätzlich zum freien Isocyanid **92** (2118 cm⁻¹) eine Bande für

ein koordiniertes Isocyanid bei 2167 cm^{-1} mit sehr ähnlicher Intensität beobachtet werden. Anschließend nimmt die Intensität der beiden Banden ab, wobei die Bande des freien Isocyanids ein wenig schneller abnimmt als die des koordinierten Isocyanids. Dies weist darauf hin, dass die koordinierte Isocyanidspezies zumindest der beobachtbare Ruhezustand des Systems ist, eventuell ist also die Insertion des Isocyanids geschwindigkeitsbestimmend. Ob die erste oder die zweite Isocyanidinsertion der langsamere Schritt ist, konnte nicht abschließend geklärt werden. Eine Beschleunigung der Insertionsreaktion(en) sollte aber in jedem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.

Zunächst wurde eine Polymerisation bei Raumtemperatur gemäß der von Ito *et al.* publizierten Methode durchgeführt. Die absolute Konzentration von Monomer und Initiator wurde dabei verdoppelt, um präparativ nutzbarere Mengen an Polymer zu erhalten (Schema 4.11). Anschließend wurde eine Polymerisation bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Da bekannt war, dass *poly-pTol(DIC) poly-92* eine bis 80°C stabile Helix ausbildet, wurde eine Reaktionstemperatur von 60°C gewählt. Weiterhin wurde eine Reaktion bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung durchgeführt, da bekannt war, dass CO-Insertionen durch Mikrowellenbestrahlung sehr effektiv beschleunigt werden können.^[115] Die unterschiedlichen Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisationen fasst Tabelle 4.2 zusammen.



Schema 4.11: Polymerisation von *pTol(DIC) 92* unter verschiedenen Bedingungen (vgl. Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Reaktionsbedingungen der Polymerisationen von *p*Tol(DIC) **92**.

#	M/I	[I] [μmol/mL]	[M] [μmol/mL]	Bedingungen ^{a)}	Ausbeute [%]	Polymer	M _p [g/mol]	PDI
1	40	1.2	48	RT, 5 Tage	80	<i>poly-92</i> (RT)	7690	1.32
2	40	1.2	48	60°C, 8 Stunden	87	<i>poly-92</i> (60°C)	9055	1.35
3	40	1.2	48	60°C, MW, 3 Stunden	60	<i>poly-92</i> (MW)	8978	1.26

a) Reaktionszeit, nach der kein Monomer mehr vorhanden war (DC).

Die Reaktionszeiten der Polymerisationen können durch Erwärmen der Reaktionsmischung, vor allem aber durch Mikrowellenbestrahlung drastisch gesenkt werden. Die Reaktionskontrolle erfolgte für die Polymerisation bei Raumtemperatur (#1) und 60°C konventioneller Heizung (#2) per DC, bei der Reaktion unter Mikrowellenbestrahlung (#3) konnte lediglich nach drei Stunden die Probe dünnschichtchromatographisch untersucht werden, die minimal benötigte Reaktionszeit liegt also noch darunter. Auf eine Optimierung der Reaktionszeit wurde verzichtet.

Die GPC-Chromatogramme der drei Proben zeigen für die Polymerisation bei Raumtemperatur (#1) die meisten niedermolekularen Verunreinigungen, der Versuch unter Mikrowellenbestrahlung (#3) zeigt das geringste Maß an niedermolekularen Anteilen. Diese Verunreinigungen werden von Ito *et al.* durch präparative GPC abgetrennt und sind auch durch wiederholtes Umfällen aus Methanol nicht abtrennbar.

Um eine Aussage über den eventuell selektivitätssenkenden Einfluss höherer Temperaturen treffen zu können, wurden von den Polymerproben CD-Spektren aufgenommen (Abbildung 4.13).

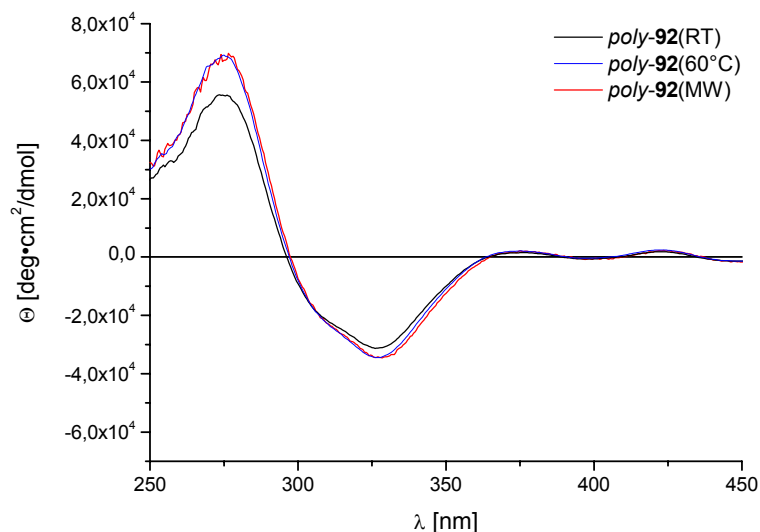


Abbildung 4.13: CD-Spektren von *poly-pTol(DIC) poly-92*, erhalten aus Polymerisationen unter verschiedenen Bedingungen (vgl. Tabelle 4.2).

Die erhaltenen CD-Spektren ähneln einander sehr stark, die Probe aus der Polymerisation bei Raumtemperatur ergibt etwas niedrigere Intensitäten, dies kann aber am erhöhten Gehalt an Verunreinigungen liegen. Die Polymerisationen unter erhöhten Temperaturen und Mikrowellenbestrahlung senken also nicht die Gangselektivität der Reaktion. Die absoluten Werte liegen geringfügig unter denen von Ito *et al.* für die über präparative GPC gereinigten Proben (bei 325 nm), auch dies liegt wahrscheinlich in den niedermolekularen Verunreinigungen begründet.

Durch die unter Mikrowellenbestrahlung deutlich schneller ablaufende Polymerisation ist es möglich, ansonsten sehr langsam polymerisierende oder zu Nebenreaktionen neigende Monomere umzusetzen.

4.2 Funktionalisierte Monomere, 1. Generation

Nachdem die prinzipielle Durchführbarkeit der Polymerisationsmethode nach Ito *et al.* gesichert war, wurden nun funktionalisierte Monomere synthetisiert und deren Umsetzung zu Polychinoxalinen angestrebt. Die 1. Generation Monomere beschreibt dabei 4,5-unsubstituierte Strukturen.

4.2.1 Synthese von N-heterocyclischen Monomeren

In Anlehnung an Monomer **92** sollte sowohl das 4-dialkylaminopyridyl- **135** als auch das pyridylfunktionalisierte Monomer **136** synthetisiert werden (Abbildung 4.14). Dabei sollte *poly-135* direkt als nucleophiler Organokatalysator einsetzbar sein und *poly-136* sollte nach Überführung in das *N*-Oxid als polymerer Lewisbasen-Organokatalysator einsetzbar sein.

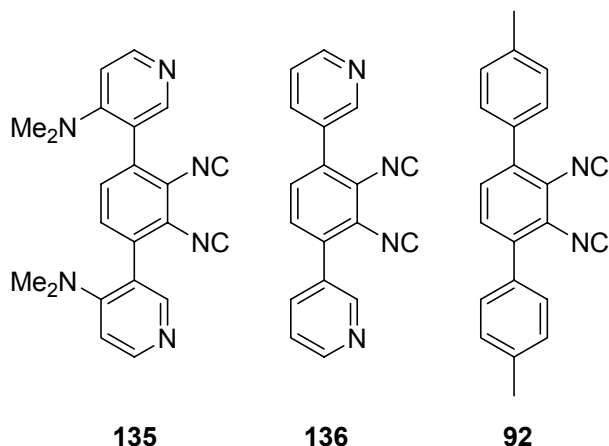
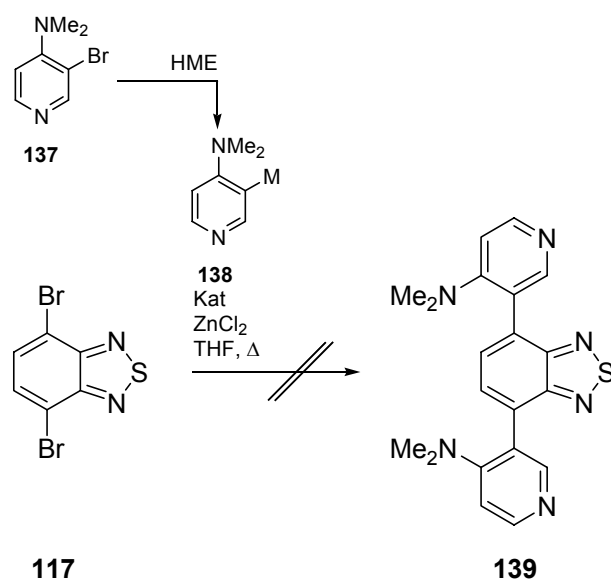


Abbildung 4.14: Angestrebte, funktionalisierte Monomere **135** und **136** im Vergleich zu **92**.

Die Synthese von Monomer 3DMAP(DIC) **135** und 3Py(DIC) **136** war dabei ähnlich zu der von Monomer *p*Tol(DIC) **92** ausgehend vom gemeinsamen Vorläufer Br(BTD) **117** vorgesehen. Die für Monomer **135** benötigte 4-Dimethylamino-3-pyridylmetallspezies **138** sollte aus 3-Brom-DMAP **137** zugänglich sein (Schema 4.12).^[116]

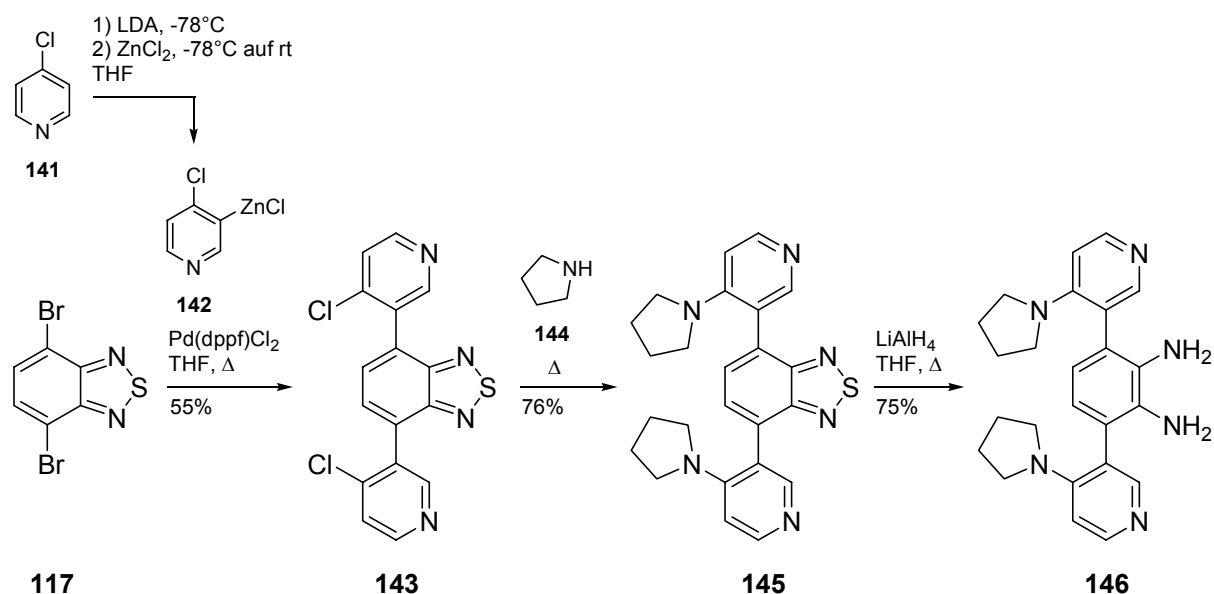


Schema 4.12: Versuchte funktionalisierende Kreuzkupplung von Br(BTD) **117** mit Heteroarylmetallspezies **138** (HME: Halogen-Metall-Austausch).

Jedoch konnte nach versuchtem Halogen-Metall-Austausch (HME) mit *n*BuLi bei tiefer Temperatur und dem Routineprotokoll für die Kreuzkupplung (Pd(dppf)Cl₂ als Katalysator) kein Produkt erhalten werden. In weiteren Versuchen wurden verschiedene Metallierungsmethoden untersucht (*t*BuLi, Mg) und die entstandenen Mischungen mit Elektrophilen (H₂O, B(OMe)₃, Me₃SnCl) zur Reaktion gebracht. Da jedoch nie präparativ verwertbare Ausbeuten an 3-funktionalisiertem Produkt beobachtet wurden, wurde zuletzt die Identität des eingesetzten 3-Brom-DMAP **137** bezweifelt. 3-Brom-DMAP **137** wird in der Literatur sowohl als Festkörper mit einem Schmelzpunkt von 83°C beschrieben,^[117] andere Quellen beschreiben es als farblose Flüssigkeit mit Siedepunkt 82°C bei 0.5 Torr,^[118] andere mit Siedepunkt 172°C bei 1.5 Torr.^[119] Das für die Synthese benutzte 3-Brom-DMAP **137** war eine braune Flüssigkeit, dessen NMR-Spektroskopische Daten mit der Literatur übereinstimmten. Einige der Synthesen zur Bromierung von DMAP **140** in der Literatur konnten nicht nachvollzogen werden, meistens wurden Produkte unklarer Zusammensetzung erhalten. Der Versuch der Synthese von Monomer 3DMAP(DIC) **135** auf dieser Route wurde nicht weiter verfolgt.

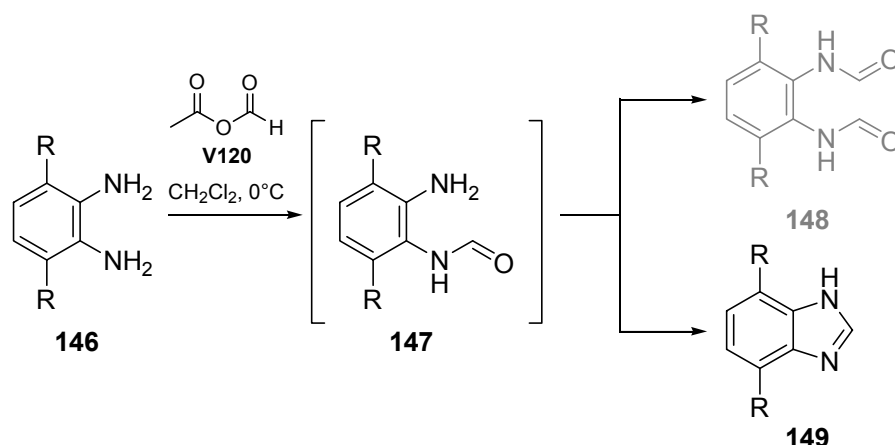
4-Dialkylaminopyridine sind ebenfalls zugänglich über nucleophile aromatische Substitution an 4-Chlorpyridin **141**.^[92, 93] 4-Chlorpyridin **141** hat den zusätzlichen Vorteil, dass es bei tiefen Temperaturen mit starken Basen deprotonierbar ist. Dabei wird nicht die im Pyridin normalerweise acidere 2-Position, sondern durch den

ortho-dirigierenden Einfluss des Chlors die 3-Position deprotoniert. Dies bietet einen Zugang zu genau der 4-funktionalisierten-3-metallierten Spezies, die für Monomer 3DMP(DIC) **135** benötigt wird. Durch nucleophile aromatische Substitution können dann verschieden Dialkylamine eingebracht werden, so dass noch aktivere nucleophile Organokatalysatoren zugänglich sind. Nach Transmetallierung des bei tiefen Temperaturen deprotonierten 4-Chlorpyridins **141** zum Organozinkreagenz **142** wurde mit dem Katalysator Pd(dppf)Cl₂ das doppelte Negishi-Kupplungsprodukt **143** mit 55% Ausbeute erhalten (Schema 4.13). Die nucleophile aromatische Substitution erfolgte durch Erhitzen in Pyrrolidin **144**, die reduktive Entschwefelung des Benzothiadiazols **145** erfolgte mit Lithiumaluminiumhydrid.



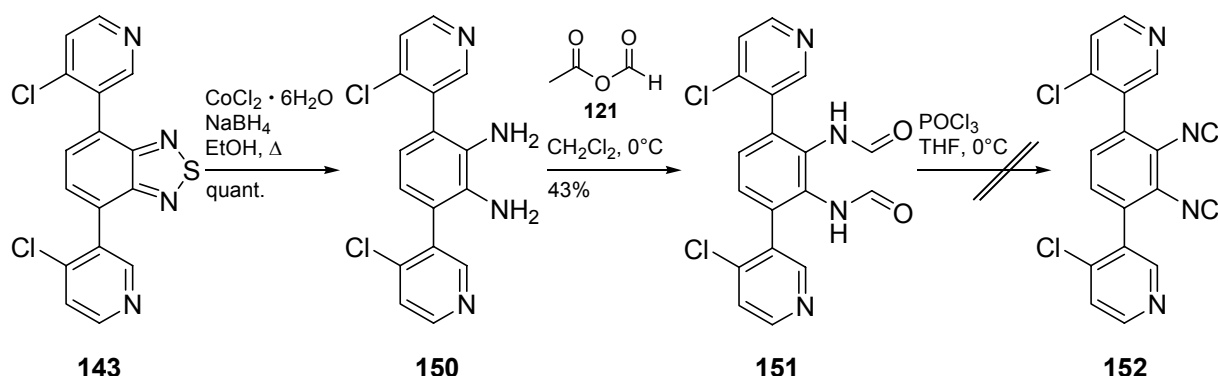
Schema 4.13: Negishi-Kupplung zu 4Cl-3Py(BTD) **143**, nachfolgende Substitution und Reduktion.

Bei der folgenden Umsetzung mit Essigsäureameisensäureanhydrid **121** wurde jedoch nicht das gewünschte Bisformamid **148**, sondern das Benzimidazol **149** erhalten. Dieses Nebenprodukt entsteht durch einen intramolekularen Angriff der Aminogruppe am zunächst gebildeten Intermediat **147** (Schema 4.14).



Schema 4.14: Versuchte doppelte Formylierung von Diamin **146** (oberer Pfeil, grau), beobachtete Nebenreaktion zum Benzimidazol **149** (unterer Pfeil) ($R = 4'-N$ -Pyrrolidino-3'-pyridyl).

Da diese Nebenreaktion bisher nur für dieses Substrat beobachtet wurde, fördert anscheinend die Eigenschaft des Pyrrolidinopyridins als nucleophiler Acylierungskatalysator diese Nebenreaktion. Um diese einzudämmen, könnte die nucleophile aromatische Substitution mit Pyrrolidin erst nach der Polymerisation durchgeführt werden. Dabei muss aber sichergestellt sein, dass die helikale Überstruktur nicht während dieser nachträglichen Funktionalisierung zerstört wird. Durch dreitägiges Behandeln von *poly-p*Tol(DIC) *poly-92* in siedendem Pyrrolidin bei unverändertem CD-Spektrum konnte gezeigt werden, dass die helikale Überstruktur nicht beeinflusst wird. Die veränderte Monomersynthese zum 4Cl-3Py(DIC) **152** ausgehend von dem Heterocyclus 4Cl-3Py(BTD) **143** zeigt Schema 4.15.

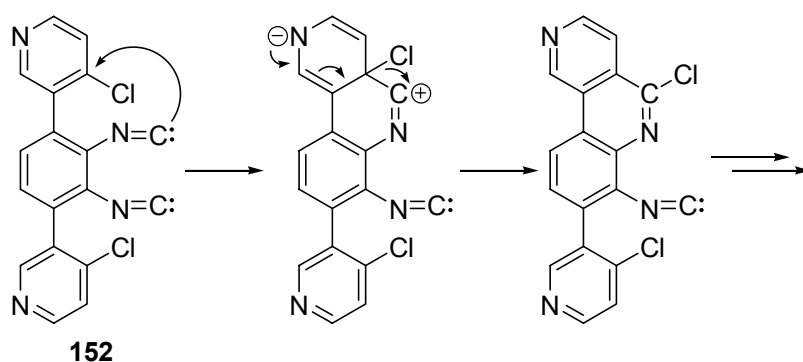


Schema 4.15: Versuchte Synthese von 4Cl-3Py(DIC) **152**.

Da die Reduktion des Benzothiadiazols **143** mit LiAlH_4 zu Mischungen aus entschweiften und dehalogenierten Produkten führte, wurde das von Neto *et al.* heterogen katalysierte Verfahren zur reduktiven Öffnung von Benzothiadiazolen eingesetzt.^[106] Formylierung mit dem gemischten Anhydrid **121** lieferte das

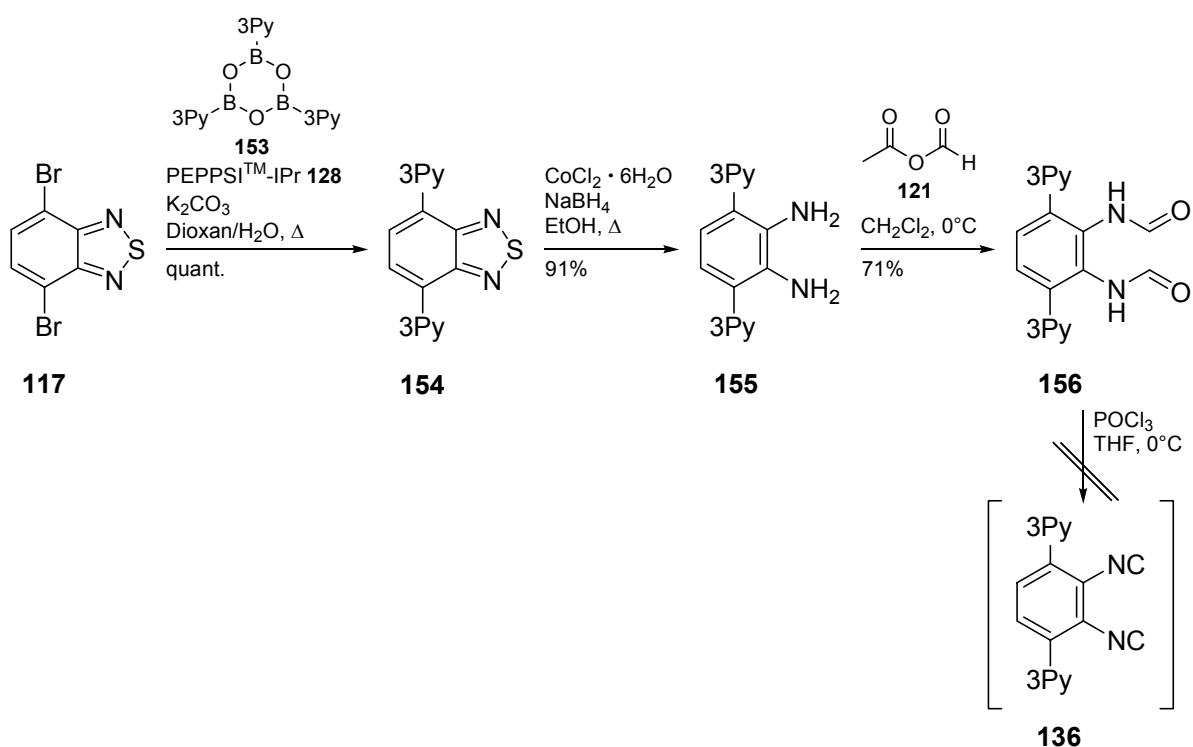
Bisformamid **151**. Nach dessen Dehydratisierung mit POCl_3 konnte jedoch kein Diisocyanid isoliert werden. Im IR-Spektrum des Rohproduktes erkannte man zwar deutlich die Isocyanid-Streckschwingung ($\sigma(\text{NC})$, 2119 cm^{-1}), diese war aber nach 24 Stunden vollständig verschwunden.

Für die offensichtliche Instabilität des Diisocyanids **152** gibt es zwei mögliche Erklärungen: (1) Die potentielle Elektrophilie des 4-Cl-Pyridinteils ermöglicht eine rasche Abreaktion des nucleophilen Isocyanids (z.B. über Imidoylechloride, wie in Schema 4.16 angedeutet) oder (2) elektronendefizitär substituierte Diisocyanide sind generell hochreaktiv und deshalb nicht isolierbar.



Schema 4.16: Mögliche unkontrollierte Abreaktionen des Diisocyanids **152**.

Um die Elektrophilie des Pyridylsubstituenten weiter zu senken wurde das Monomer **136** ohne 4-Chlorsubstitution synthetisiert. Sollte dieses stabil sein, so wären 4-akzeptorsubstituierte pyridylfunktionalisierte Monomere ein Sonderfall, ansonsten wären elektronische Gründe für die Instabilität verantwortlich. Schema 4.17 zeigt die versuchte Synthese des Monomers **136**.



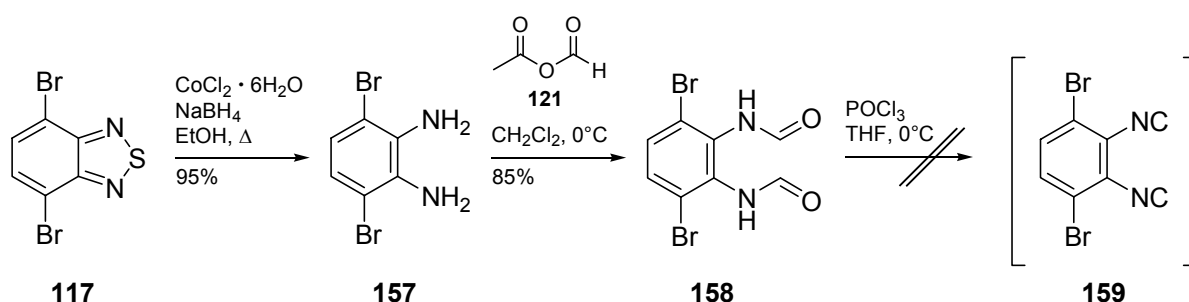
Schema 4.17: Versuchte Synthese des Monomers 3Py(DIC) **136**.

Die Pyridylsubstituenten werden in einer Suzuki-Kreuzkupplung eingeführt, wobei 3-Pyridylboroxin als Bororganyl eingesetzt wird.^[120] Das Produkt ist in Dioxan und Diethylether schlecht löslich, so dass das aus der Reaktionsmischung ausfallende Produkt leicht durch Abfiltrieren und Waschen mit Diethylether erhalten werden kann. Diese Synthese liefert eine bessere Ausbeute als die literaturbekannte Route über eine Stille-Kupplung, des weiteren müssen keine toxischen Organozinnverbindungen gehandhabt werden.^[121] Der Heterocyclus 3Py(BTD) **154** wird reduktiv geöffnet und formyliert zum lagerstabilen Bisformamid **156**. Die Dehydratisierungsbedingungen liefern einen tiefroten bis schwarzes Öl. Auch für die 3-Pyridylsubstitution wurde kein stabiles Monomer erhalten. Damit kann die Elektrophilie 4-akzeptorsubstituierter Pyridine als Grund für die Instabilität von **152** ausgeschlossen werden.

4.2.2 Synthese von halogenierten Monomeren

Nachdem die Synthese von pyridylfunktionalisierten Monomeren deren hohe Reaktivität aufgezeigt hatte, sollte durch die Synthese von einfacheren, halogenierten Monomeren untersucht werden, wie weitgehend die elektronische Struktur die Monomerstabilität beeinflusst. Von einem eventuell erhaltenen *poly*-Dibromchinoxalin

ausgehend könnte weiter funktionalisiert werden, des Weiteren sollte die Polymerisationsgeschwindigkeit des sterisch weniger anspruchsvollen Monomers höher sein als für die bisher betrachteten N-heterocyclischen Monomere. Die versuchte Monomersynthese des einfachsten denkbaren bromierten Monomers **159** zeigt Schema 4.18.



Schema 4.18: Versuchte Monomersynthese von Br(DIC) **159**.

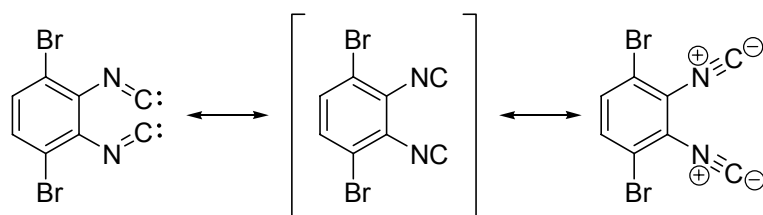
Der Heterocyclus **117** wird reduktiv geöffnet, das Diamin **157** wird formyliert und das Bisformamid **158** zum Diisocyanid **159** dehydratisiert.

Wie auch schon bei den pyridylsubstituierten Monomeren **152** und **136** konnte zwar im Rohprodukt der Dehydratisierung Produkt nachgewiesen werden (abnehmende IR-Bande der NC-Streckschwingung bei 2122 cm^{-1} , EI-MS-Molekülpeak bei m/z 284, 286, 288), für eine Isolierung oder den Einsatz in einer Polymerisation war die Substanz jedoch zu instabil.

Versuche, das iodsubstituierte Analogon zu Br(BTD) **117** durch direkte Iodierung herzustellen waren aufgrund des stark deaktivierten Aromaten nicht erfolgreich.

4.2.3 Fazit 1. Generation

Die elektronische Struktur der angestrebten Monomere hat einen deutlichen Einfluss auf deren Reaktivität, elektronenarm substituierte Monomere sind instabil. Aus parallel verlaufenden Untersuchungen zur Eignung phenolisch substituierter Polychinoxaline als Katalysatoren war bekannt, dass die dort eingesetzten elektronenreichen Monomere sehr stabil sind.^[114] Zusammen mit den Winkelinformationen aus Kristallstrukturen von stabilen Diisocyaniden kann man der rechten mesomeren Grenzstruktur in Abbildung 4.15 eine höhere Stabilität zuordnen. Diese Grenzstruktur wird durch Donorsubstitution stabilisiert.



159

Abbildung 4.15: Mesomere Grenzstrukturen für Monomer **159**, rechts die vermeintlich stabilere.

Sollen stabile Monomere mit N-heterocyclischen Funktionalitäten zugänglich werden, so muss die elektronenziehende Eigenschaft dieser N-Heterocylen kompensiert werden.

4.3 Stabilisierte, funktionalisierte Monomere, 2. Generation

Ausgehend von der Beobachtung der Instabilität der elektronenarmen Monomere können verschiedene Vorschläge für deren Stabilisierung gemacht werden. Will man die elektronenziehenden Eigenschaften (über-)kompensieren, so ist der direkteste Weg das kovalente Anbringen von elektronenreichen Gruppen am zentralen Aromaten der Monomere (Abbildung 4.16).

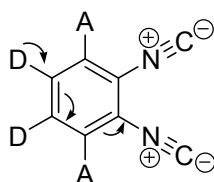
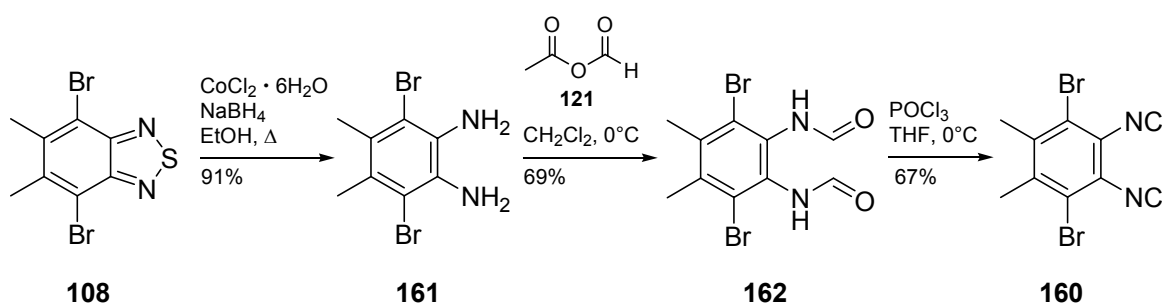


Abbildung 4.16: Prinzip der Stabilisierung von akzeptorsubstituierten Monomeren durch kovalent angebrachte Donoren (A: Akzeptor, D: Donor).

4.3.1 Alkylstabilisierte, halogenierte Monomere

4.3.1.1 Me,Br(DIC) **160** und dessen Polymerisation zu *poly*-Me,Br(DIC) *poly*-**160**

Die Untersuchungen zur Stabilisierung der akzeptorsubstituierten Monomeren wurden aufgrund der leichteren Zugänglichkeit an den bromierten Derivaten vorgenommen. Zunächst wurde ein alkylsubstituiertes Monomer als Beispiel für einen induktiven Donor synthetisiert. Da der Vorläufer Me,Br(BTD) **108** bereits literaturbekannt war, wurde Me,Br(DIC) **160** synthetisiert (Schema 4.19).



Schema 4.19: Synthese von Me,Br(DIC) **160**.

Der mit Monomeren von Ito *et al.* gemeinsame Vorläufer Me,Br(BTD) **108** wird reduktiv entschweifelt, formyliert und mit POCl_3 zum Diisocyanid **160** dehydratisiert.

Das Monomer Me,Br(DIC) **160** ist stabiler als das nichtmethylierte Br(DIC) **159**, jedoch kann auch hier die Instabilität durch das Verschwinden der Isocyanidbande im Infrarotspektrum über 24 Stunden verfolgt werden.

Trotz eingeschränkter Stabilität wurde das durch Mikrowellenbestrahlung beschleunigte Polymerisationsprotokoll auf Me,Br(DIC) **160** unter der Annahme angewandt, dass die Insertion der Monomere stärker beschleunigt wird als die unkontrollierte Abreaktion durch die erhöhte Temperatur. In einer Polymerisation mit einem Monomer/Initiatorverhältnis 40/1 konnten kurzkettige Oligomere erhalten werden (DP etwa 2). Die hohe Polydispersität von 3.75 kann dadurch erklärt werden, dass während der Polymerisation die Reaktionsmischung heterogen wird, anscheinend sinkt die Löslichkeit höhermolekularer Anteile ab. Das CD-Spektrum der durch Umfällen aus Methanol erhaltenen Oligomerfraktion zeigt Abbildung 4.17.

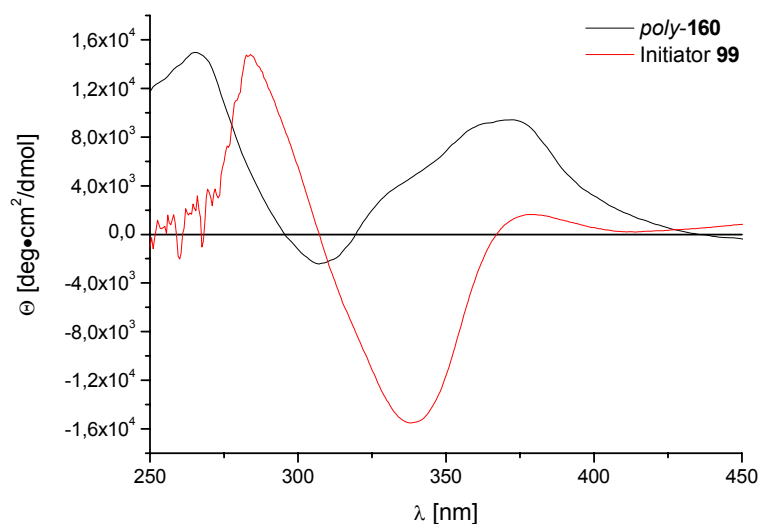


Abbildung 4.17: CD-Spektrum von *poly*-Me,Br(DIC) *poly*-**160** (M/l:40/1; M_p : 1394 g/mol), im Vergleich dazu CD-Spektrum des Initiators **99** (rot).

Die Intensität der Banden ist relativ gering, was auf eine geringe Einheitlichkeit der helikalen Überstruktur hinweist. Da jedoch der Polymerisationsgrad sehr gering ist, wird hier auch das Signal der Initiatoreinheit stark das CD-Spektrum beeinflussen. Die stark negative Bande des Initiators **99** bei 338 nm könnte eine positive Bande des helikalen Rückgrats bei kurzkettingen Oligomeren kompensieren. Ito *et al.* stellten bei den Untersuchungen zur Stabilität der Überstruktur für oligomere Chinoxalin-Palladiumkomplexe Flexibilität bis zum Trimer fest, so dass bei den hier erhaltenen Oligomeren die helikale Überstruktur eventuell nicht einheitlich ausgeprägt ist.

Die gesteigerte Stabilität von Me,Br(DIC) **160** gegenüber dem instabilen Monomer Br(DIC) **159** zeigt, dass die vorgeschlagene Erklärung anhand der mesomeren Grenzstrukturen entweder richtig ist oder zumindest die daraus gezogenen Schlussfolgerungen den erhofften Effekt zeigen. Jedoch zeigt die Einführung von Alkylgruppen keine ausreichende Stabilisierung, vor allem im Hinblick auf stärker elektronenziehende Gruppen wie Pyridyl-Substituenten.

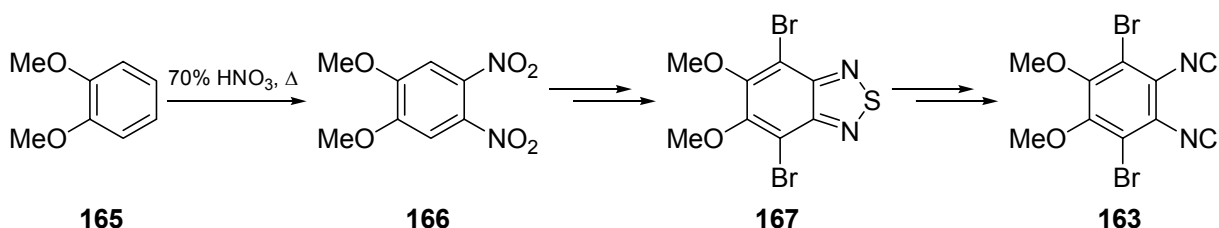
4.3.2 Alkoxystabilisierte, halogenierte Monomere

4.3.2.1 Synthese von MeO,Br(DIC) **163** und HexO,Br(DIC) **164**,

Um den beobachteten Stabilisierungseffekt weiter zu verstärken, können stärker aktivierende Alkoxy substituenten am Kern des Monomers eingebracht werden. Die Spiegelsymmetrie der angestrebten Monomere dabei über die gesamte

Monomersynthese zu erhalten würde diese deutlich verkürzen. Auch dieses Ziel kann durch Alkoxysubstituenten erreicht werden.

Die doppelte Nitrierung von Veratrol **165** zum spiegelsymmetrischen Produkt **166** wurde von Wulfman *et al.* beschrieben. Dabei ist vor allem die leichte Skalierbarkeit der Methode und der Einsatz von günstiger 70 %iger Salpetersäure von Vorteil (Schema 4.20).



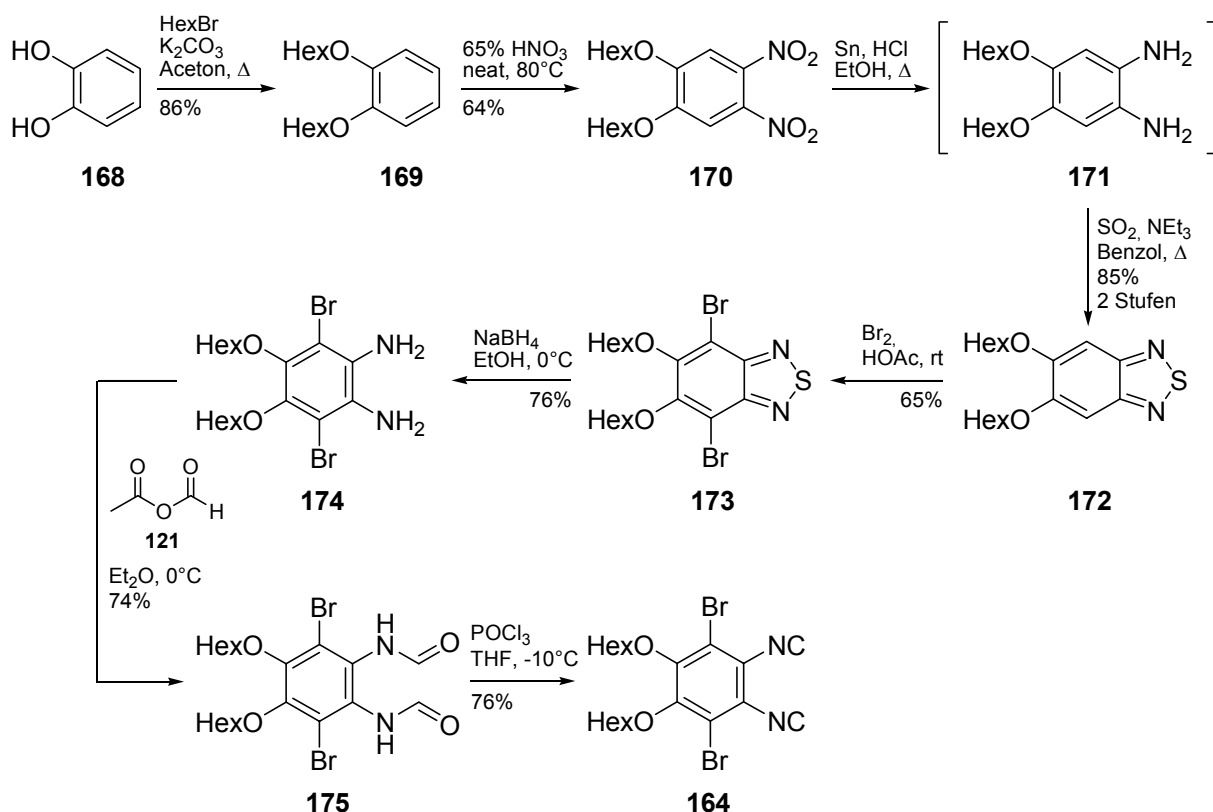
Schema 4.20: Nitrierung von Veratrol **165** nach Wulfman *et al.* und das daraus zugängliche Monomer MeO,Br(DIC) **163**.

Das auf diesem Weg zugänglich MeO,Br(DIC) **163** wurde jedoch nicht synthetisiert, zum einen wurde bei der reduktiven Entschwefelung von **167** Demethylierung beobachtet,^[122] zum anderen könnte die stabilisierende Gruppe gleichzeitig auch dem Problem der geringen Löslichkeit der entstehenden Polymere begegnen. Deshalb wurde das hexyloxylierte Monomer HexO,Br(DIC) **164** synthetisiert, die Monomersynthese zeigt Schema 4.21. Die streckenweise ähnlich zu einer inzwischen publizierten Alternative^[123] ablaufende Synthese von HexO,Br(BTD) **173** besteht zunächst aus Veretherung und Nitrierung.^[124] Die Reduktion zum Diamin **171** wird in der Literatur unter erhöhtem Wasserstoffdruck (2-3 bar) in Ethanol oder Essigsäure beschrieben und liefert das äußerst oxidationsempfindliche freie Diamin **171**.^[124, 125] Die hier durchgeführte Synthese bietet durch das stark saure Reaktionsmedium die Möglichkeit, direkt das entstehende Diamin als Hydrochlorid zu schützen.^[126] Der Einsatz von elementarem Zinn als Reduktionsmittel verringert die Kosten der Synthese weiter, das Hydrochlorid des Monomers wird dadurch jedoch mit dem Zinn(II)-Komplex des Diamins verunreinigt. Dieser Zinn-Komplex als auch das Hydrochlorid muss vor der nächsten Stufe in das freie Diamin überführt werden, dies kann durch Rühren in einem Zweiphasengemisch aus 15%iger KOH und Benzol, dem Lösungsmittel der nachfolgenden Reaktion, erfolgen.

Die Monomersynthese wurde bis zum Benzothiadiazol **173** im 100 mmol Maßstab durchgeführt, eine weitere Vergrößerung der Ansätze ist leicht möglich, da der

Hexylether **169** destillierbar ist, die Dinitroverbindung **170** durch Extraktion in einer Soxhlett-Apparatur gereinigt werden kann, **171** roh weiter eingesetzt wird und **173** über eine Kieselgelfritte gereinigt werden kann. Da das Diamin **174** aus der Reduktion meist rein genug erhalten wird, um gleich in der Formylierung eingesetzt zu werden, sind so leicht auch große Mengen des unbegrenzt lagerstabilen Formamids **175** zugänglich. Keine der Reaktionen ist überdurchschnittlich exotherm, so dass gefahrlos große Mengen erzeugt werden können.

Alle Versuche, entweder das Dinitroderivat **170** oder das Diamin **171** direkt zu bromieren, um die Synthese des Benzothiadiazols und dessen reduktive Öffnung zu umgehen, resultierten entweder in Reisolierung des Edukts oder in unkontrollierter Zersetzung.



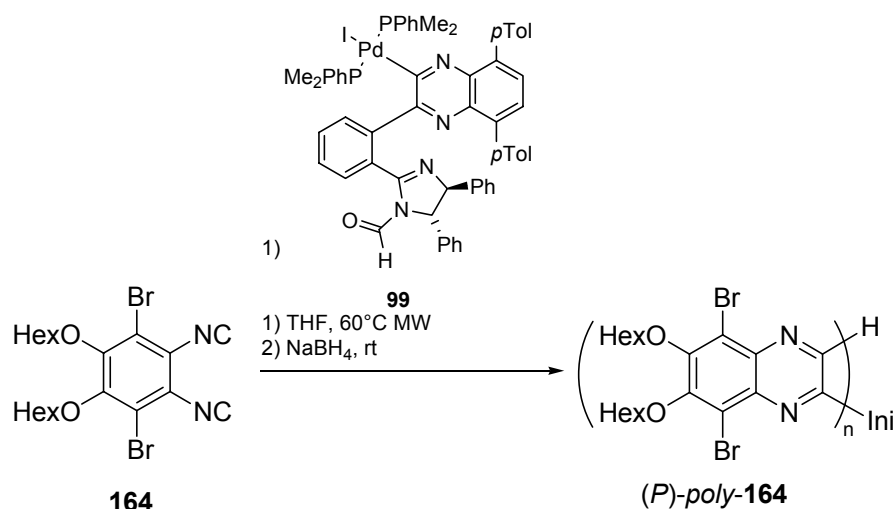
Schema 4.21: Synthese von HexO,Br(DIC) **164**.

Das Monomer HexO,Br(DIC) **164** ist deutlich stabiler als Me,Br(DIC) **159**, der stärkere Donor führt also zu einer weiteren Stabilitätserhöhung.

4.3.2.2 Polymerisation von HexO,Br(DIC) **164** zu *poly*-HexO,Br(DIC) *poly*-**164**

Die Polymerisation von HexO,Br(DIC) **164** verläuft schnell, unter den mikrowellenunterstützten Bedingungen reagiert das Monomer bei einem

Monomer/Initiator-Verhältnis von 100/1 innerhalb einer Stunde ab. Die schnellere Reaktion wird dadurch unterstützt, dass die Reaktionsmischung bis zum Ende homogen bleibt, die höheren Oligomere bleiben in Lösung. Für die Polymerisation der Monomere *p*Tol(DIC) **92** und Me,Br(DIC) **160** konnte eine Heterogenisierung der Reaktionsmischung festgestellt werden.



Schema 4.22: Polymerisation von HexO,Br(DIC) **164** mit Initiator **99**.

Ein weiterer Vorteil der verbesserten Löslichkeit ist die Möglichkeit zur Abschätzung der Kettenlänge durch NMR. In Abbildung 4.18 beispielhaft gezeigt ist ein NMR-Spektrum eines Polymers aus einem Ansatz Monomer/Initiator 50/1. GPC-Analytik gegen Polystyrolstandards ergab eine Molmasse am Peakmaximum M_p von 19200, das entspräche etwa 38 Monomereinheiten. Die Integration der NMR-Signale ergibt ein Verhältnis eines Protons im Initiator zum Integral der Methylenprotonen in den Monomereinheiten von 1/151, das entspricht etwa 37 Monomereinheiten pro Initiator (vgl. Abbildung 4.18). Für längere Polymere wird dieser Vergleich jedoch schwierig, da das Signal des Formylprotons schwer einzugrenzen ist. Diese Methode könnte unter Berücksichtigung der mitunter stark unterschiedlichen Relaxationszeiten einzelner Protonen/Kohlenstoffe im Polymer zur Kreuzvalidierung der GPC-Ergebnisse genutzt werden. Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurden jedoch im Einklang mit der Literatur immer die Ergebnisse der GPC-Analytik zur Charakterisierung der Polymere herangezogen.

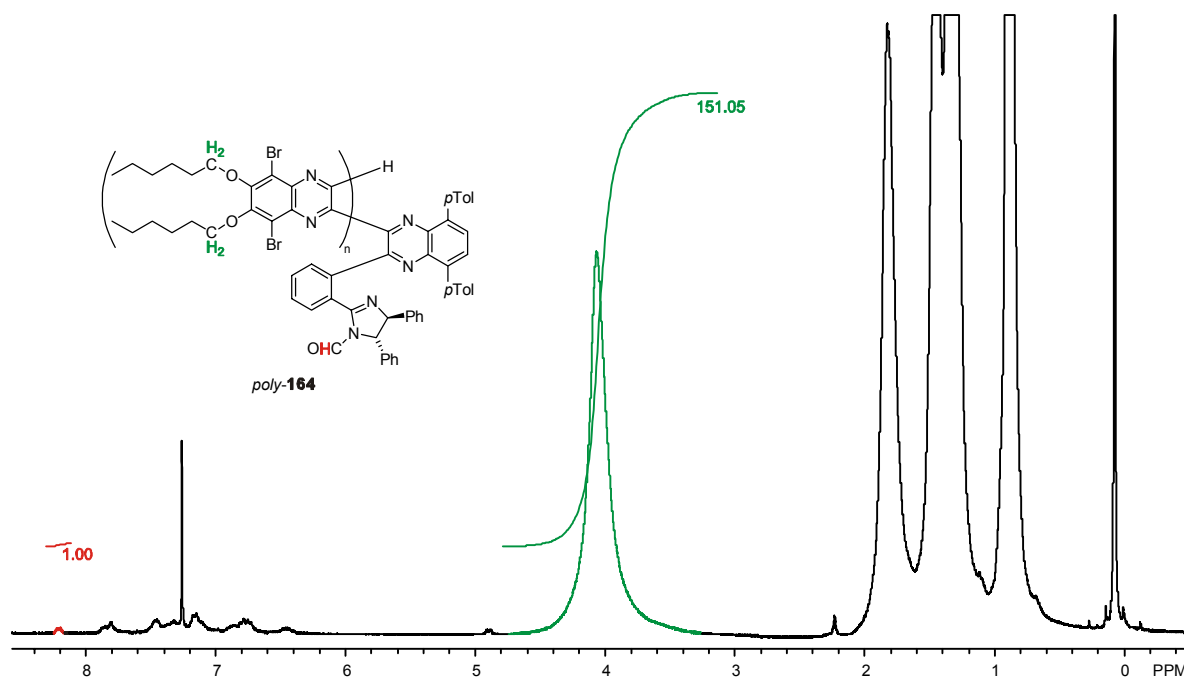


Abbildung 4.18: NMR-Spektrum von *poly-HexO,Br(DIC) poly-164* (M/I: 50/1; M_p (GPC): 19200; DP: 38).

Vergleicht man die Ergebnisse von Polymerisationen mit unterschiedlichen Monomer/Initiatorverhältnissen (Tabelle 4.3), so steigt mit erhöhtem Verhältnis die Molmasse des Polymers nach GPC ebenfalls an, wie man dies für eine lebende Polymerisation erwartet. Die Polymerisationen unter Mikrowellenbestrahlung erfolgten in 5 mL Lösungsmittel, zur Erhöhung des M/I-Verhältnisses scheint eine Erhöhung der Monomerkonzentration (#2) gegenüber einer Senkung der Initiatorkonzentration (#3) trotz vermeintlich höherer Ausbeute vorteilhaft. Die Reaktion mit niedrigerer Initiatorkonzentration führte zu deutlich mehr niedermolekularen Verunreinigungen laut GPC-Chromatogramm.

Tabelle 4.3: Unterschiedliche Polymerisationsbedingungen von HexO,Br(DIC) **164**.

#	M/I	[M] [$\mu\text{mol/L}$]	[I] [$\mu\text{mol/L}$]	Ausbeute [%]	M_p [g/mol]	DP
1	50	60	1.2	68	19222	38
2	100	120	1.2	78	52020	105
3	100	60	0.6	95	50530	102

Jedoch sind die Monomere weiterhin nicht unbegrenzt lagerstabil, nach Lagerung bei -28°C für wenige Tage verändert sich das Monomer, das als gelbliches Öl erhalten wird, die entstehenden bräunlichen Öle zeigen kaum Polymerisationsreaktion, es

werden viele niedermolekulare Verunreinigungen erhalten. Da es zu keinem vollständigen Abreagieren des Monomers mehr kommt, sorgen anscheinend die Abbauprodukte des Monomers auch für ein Absterben des Polymerendes.

Die CD-Spektren der erhaltenen Polymere zeigen ähnliche Banden wie die von Ito *et al.* untersuchten (*P*)-*poly-94*, was den Schluss nahe legt, dass auch in diesem Fall eine rechtsgängige Helix vorliegt. Da das von Ito *et al.* gefundene Modell für die Festlegung der Helixgängigkeit auf sterischem Anspruch basiert ist es nachvollziehbar, dass ein Initiator unabhängig von der elektronischen Struktur des Monomers dieselbe Überstruktur vorgibt. Die Lage und relative Intensität der CD-Banden hängt wiederum empfindlich von der elektronischen Struktur der eingesetzten Monomere ab.

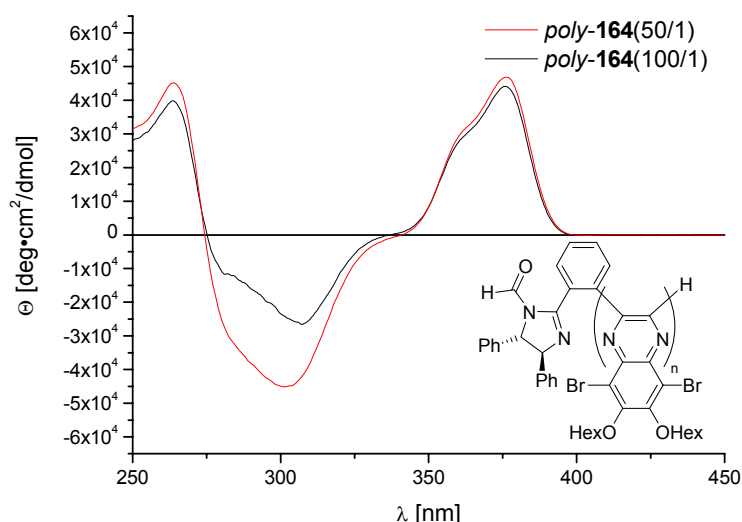


Abbildung 4.19: CD-Spektren von *poly-164* mit unterschiedlichen M/I-Verhältnissen (50/1 **rot**, 100/1 **schwarz**).

Von Ito *et al.* wird für *poly-94* eine Bande bei 363 nm zur Bestimmung des Helixwindungsüberschuss herangezogen. Für CD-Spektren von zwei Proben *poly-164* mit unterschiedlichen M/I-Verhältnissen unterscheidet sich die Intensität der Bande (Maximum 376 nm) nur gering, was eventuell auf das höhere Maß an niedermolekularen Verunreinigungen in der Probe mit höherem M/I zurückzuführen ist. Die starke Abweichung der Bandenintensität bei 300 nm ist auf die unterschiedliche absolute Konzentration zurückzuführen, durch eine deutlich höhere Absorption der Probe mit M/I 100/1 wird durch verstärktes Rauschen die Intensität der CD-Bande sichtbar gesenkt. Ein Vergleich der Intensitäten der von Ito *et al.* zur

Selektivitätsbestimmung herangezogenen Bande bei 363 nm mit der Bande bei 376 nm erscheint nicht sinnvoll, da die Intensität von *poly-164* höher liegt als die von Ito *et al.* für *poly-94* publizierte.^[84] Damit würde eine Gangselektivität von über 100% vorliegen. Ohne eine quantitative Aussage treffen zu können, kann trotzdem davon ausgegangen werden, dass ein hohes Maß an Gangselektivität erzielt wurde.

4.3.2.3 Funktionalisierung von *poly-HexO,Br(DIC) poly-164*

Mit dem stabilisierten Monomer konnte zum ersten Mal ein neues, funktionalisiertes Polymer *poly-164* erhalten werden. Da aber das bromierte Polymer noch keine organokatalytisch aktive oder als Ligand einsetzbare Gruppe trägt, muss hier noch eine nachträgliche Funktionalisierung durchgeführt werden. Darin liegt aber der große Vorteil dieser Herangehensweise. Ausgehend von einem gemeinsamen helikal chiralen, polymeren Vorläufer können verschiedenste Funktionalitäten eingebracht werden, um katalytisch aktive Polymere zu erhalten. Dieser Ansatz kann als Variante des in der Literatur bekannten *postpolymerisation functionalisation* Ansatzes verstanden werden.^[127] Im Falle von *poly-164* wäre die Einbringung von Funktionalitäten über übergangsmetallvermittelte Kreuzkupplungen möglich. Grubbs *et al.* konnten an *poly*-(4-Bromstyrol) Sonogashira-Kupplungen durchführen.^[128] Die Analyse des Umsatzes erfolgte dabei über Elementaranalyse, anhand des sich ändernden Bromidgehalts. Bae *et al.* beschreiben die iridiumkatalysierte Umsetzung von *poly*-Styrol und *poly*-Sulfonen mit Bispinacolatodiboran und anschließende palladiumkatalysierte Kreuzkupplung.^[129, 130] Die Analyse des Umsatzes erfolgte dabei durch Integration von ¹H-NMR-Signalen.

Um Funktionalitäten durch Kreuzkupplungen in ein helikal chirales Polychinoxalin einzubringen, muss das gewählte Katalysesystem einigen Anforderungen entsprechen. Das Polymer muss im gewählten Lösungsmittel gut löslich sein und die helikale Struktur darf durch Reagenzien und Reaktionsbedingungen nicht irreversibel geschädigt werden. Durch die Elektrophilie von Chinoxalinen in 2,3-Position scheidet die Kumada-Kupplung aus, hier besteht die Gefahr, dass die eingesetzten Grignardreagenzien nucleophil am Chinoxalinkern angreifen; die in der Negishi-Kupplung eingesetzten Organozinkreagenzien sind zwar weniger stark nucleophil,

Chinoxaline werden jedoch durch Koordination lewissaure Metallionen (Zn^{2+}) am Stickstoff leicht aktiviert.

Eine weitere wichtige Einschränkung ist die thermische Belastbarkeit der helikalen Überstruktur, da viele der literaturbekannten Kreuzkupplungsprotokolle für heterocyclische Substrate hohe Temperaturen vorsehen, dies gilt besonders für Stille-Kupplungen. Die von Ito *et al.* durchgeführten Studien zur Helixstabilität beziehen sich nur auf *poly-pTol(DIC) poly-92*, deshalb wurden Racemisierungsstudien für das sterisch weniger überfrachtete *poly-164* durchgeführt. Die Versuche wurden in THF und Dioxan durchgeführt, außerdem in CHCl_3 , um den Einfluss von potentiell aciden Lösungsmitteln zu überprüfen.

In CHCl_3 erfolgt für *poly-164* nach spätestens 88 Stunden Racemisierung, vermutlich beschleunigt durch vorhandene Spuren von HCl (Abbildung 4.20). Da die meisten Kreuzkupplungen in neutralem bis basischem Milieu ablaufen, sollte dies in diesem Zusammenhang kein Problem darstellen.

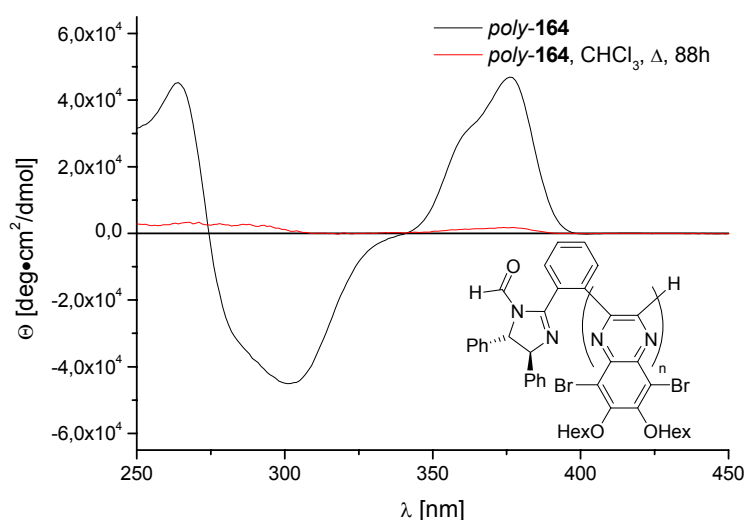


Abbildung 4.20: CD-Spektrum (in CHCl_3) von *poly-164* vor (**schwarz**) und nach (**rot**) Erhitzen in CHCl_3 für 88 Stunden.

In THF verläuft die Racemisierung deutlich langsamer als in CHCl_3 , hier ist nach 88 Stunden noch 73% der ursprünglichen Elliptizität erhalten (Abbildung 4.21).

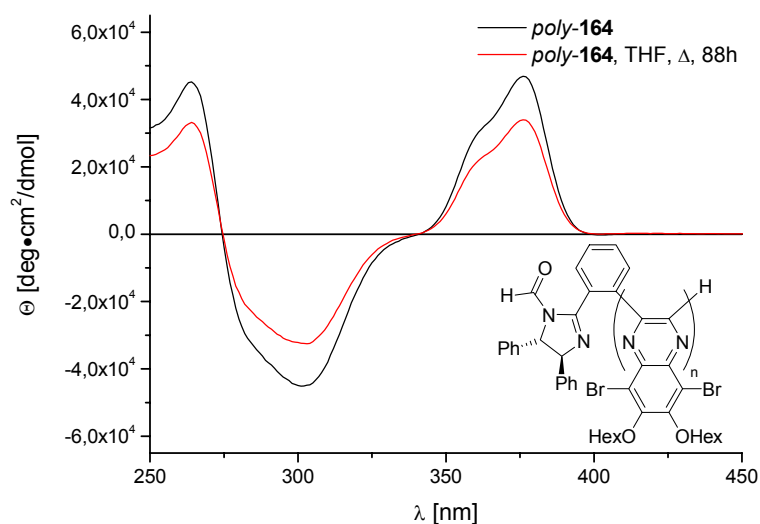


Abbildung 4.21: CD-Spektrum (in CHCl_3) von *poly-164* vor (**schwarz**) und nach (**rot**) Erhitzen in THF für 88 Stunden.

In Dioxan wurden zwei verschiedene Temperaturen getestet, zum einen Rückflusstemperatur, zum anderen 60°C (Abbildung 4.22). Die Racemisierung verläuft wie erwartet in Dioxan bei 101°C schneller als in THF bei 64°C (4% Restelliptizität nach 82 Stunden). Erhitzen auf 60°C führt nur noch zu sehr geringer Racemisierung des Polymers (95% Restelliptizität nach 66 Stunden).

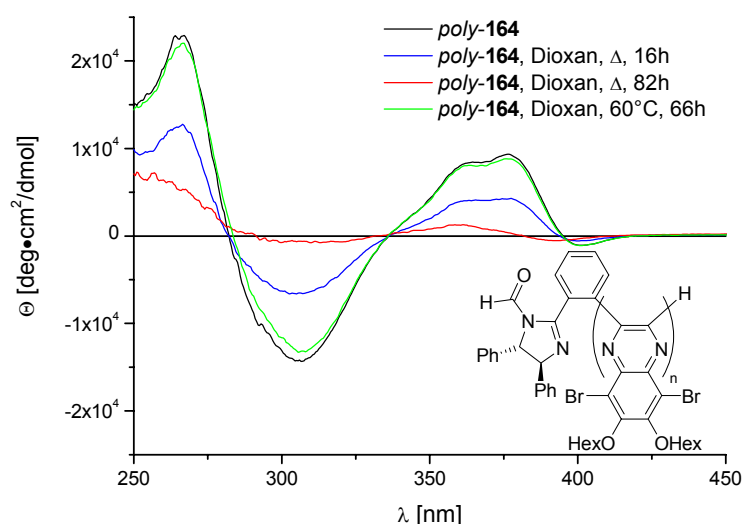
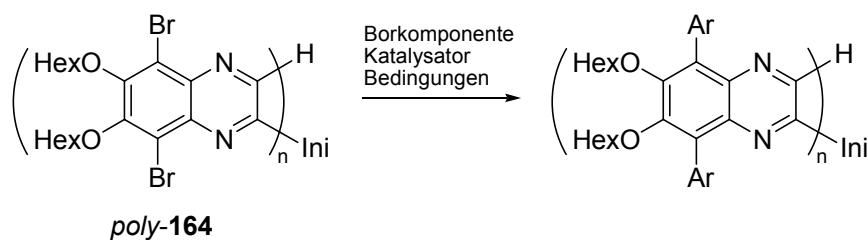


Abbildung 4.22: CD-Spektren (in Dioxan) zur Racemisierung von *poly-164* in Dioxan (Ausgangszustand **schwarz**, 16 Stunden Rückfluss **blau**, 82 Stunden Rückfluss **rot**, 66 Stunden 60°C **grün**).

Gemäß dieser Experimente ist Dioxan als Lösungsmittel für Funktionalisierungen am geeignetsten. Auch THF ist möglich, dabei sollte die Reaktionszeit jedoch möglichst kurz gehalten werden. Nach diesen Voruntersuchungen wurden Funktionalisierungsversuche durch Suzuki-Kreuzkupplungen durchgeführt (Schema 4.23), die folgende Tabelle 4.4 zusammenfasst.



Schema 4.23: Funktionalisierung von *poly-164* durch übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplung.
Tabelle 4.4: Untersuchte Funktionalisierungsbedingungen von *poly-164* durch Suzuki-Kreuzkupplung.

#	Borkomponente [Äq.] ^{a)}	Katalysator [mol%]	Bedingungen ^{b)}
1	(<i>p</i> TolBO) ₃ 176 [3.3]	PEPPSI TM -IPr 128 [2] ^[120]	Dioxan/2M Na ₂ CO ₃ , 60°C
2	(<i>p</i> TolBO) ₃ 176 [3.3]	PEPPSI TM -IPr 128 [5] ^[120]	Dioxan/2M Na ₂ CO ₃ , 60°C
3	(<i>p</i> TolBO) ₃ 176 [3.3]	PEPPSI TM -IPr 128 [10] ^[120]	THF/2M Na ₂ CO ₃ , 60°C
4	(<i>p</i> TolBO) ₃ 176 [10]	PEPPSI TM -IPr 128 [10] ^[131]	THF, KF, 60°C
5	(<i>p</i> TolBO) ₃ 176 [10]	PEPPSI TM -IPr 128 [10] ^[131]	THF, KOH, 60°C
6	(<i>p</i> TolBO) ₃ 176 [10]	PEPPSI TM -IPr 128 [10] ^[131]	THF, KF, 60°C (MW)
7	<i>p</i> TolB(OH) ₂ 177 [10]	NiCl ₂ (PPh ₃) ₂ / <i>n</i> BuLi [50] ^[132]	THF, K ₃ PO ₄ , RT
8	<i>p</i> TolB(OH) ₂ 177 [10]	Pd(OAc) ₂ /PCy ₃ [50] ^[133]	THF, KF, RT
9	<i>p</i> TolB(OH) ₂ 177 [10]	Pd ₂ (dba) ₃ /P <i>t</i> Bu ₃ ·HBF ₄ [50] ^[134]	THF, KF, RT
10	<i>p</i> TolB(OH) ₂ 177 [10]	Pd(OAc) ₂ /TBAB [70] ^[135]	THF/DMF, K ₃ PO ₄ , RT
11	<i>p</i> TolB(OCH ₂) ₃ CCH ₃ K 178 [10] ^[136]	PEPPSI TM -IPr 128 [6] ^[131]	THF, RT
12	<i>p</i> TolB(OCH ₂) ₃ CCH ₃ K 178 [10] ^[136]	PEPPSI TM -IPr 128 [50] ^[131]	THF, RT
13	<i>p</i> TolB(OCH ₂) ₃ CCH ₃ K 178 [10] ^[136]	Pd ₂ (dba) ₃ /P <i>t</i> Bu ₃ ·HBF ₄ [12] ^[134]	THF, KF, RT
14	<i>p</i> TolBF ₃ K 179 [10] ^[137]	Pd ₂ (dba) ₃ /P <i>t</i> Bu ₃ ·HBF ₄ [6] ^[134]	THF(H ₂ O), KF, RT

15	<i>p</i> TolBF ₃ K 179 [10] ^[137]	Pd(OAc) ₂ [50] ^[137]	THF/EtOH, K ₂ CO ₃ , RT
16	<i>p</i> TolBF ₃ K 179 [10] ^[137]	Pd(dppf)Cl ₂ 118 [28] ^[137]	THF/EtOH, <i>i</i> Pr ₂ NEt, RT
17	(3-PyBO) ₃ 153 [10] ^[120]	PEPPSI TM -IPr 128 [10] ^[131]	THF/2M Na ₂ CO ₃ , 60°C
18	(3-PyBO) ₃ 153 [10] ^[120]	PEPPSI TM -IPr 128 [10] ^[131]	THF, KF, 60°C

a) Äquivalente bezogen auf die Monomerkonzentration; b) Die Reaktionszeiten lagen zwischen 66 und 166 Stunden.

Die Versuche in Dioxan waren nicht erfolgreich, wobei zu beobachten war, dass durch Zugabe der wässrigen Phase das in der organischen Phase gelöste Polymer teilweise wieder ausfiel (#1+2). Wegen dieser beobachteten schlechten Löslichkeit des Polymers in Dioxan unter Reaktionsbedingungen, vor allem in Verbindung mit wässrigen Lösungen oder Salzen, wurden die weiteren Versuche trotz der erhöhten Neigung zur Racemisierung in THF durchgeführt. Hier kommt es bei Zugabe von wässrigen Phasen nicht zu einem Ausfallen des Polymers, jedoch kann auch hier kein Umsatz festgestellt werden (#3). Nichtwässrige Kupplungsbedingungen, wie sie ebenfalls für niedermolekulare Substrate von Organ *et al.* vorgeschlagen werden, führten zu keinem Umsatz, auch unter Mikrowellenbestrahlung (#4-6). Nachdem mit dem in der Monomersynthese erfolgreich eingesetzten Katalysator PEPPSITM-IPr **128** die gewünschte Funktionalisierung nicht durchführbar schien, wurden andere, als hochaktiv publizierte Übergangsmetallkatalysatorsysteme untersucht.

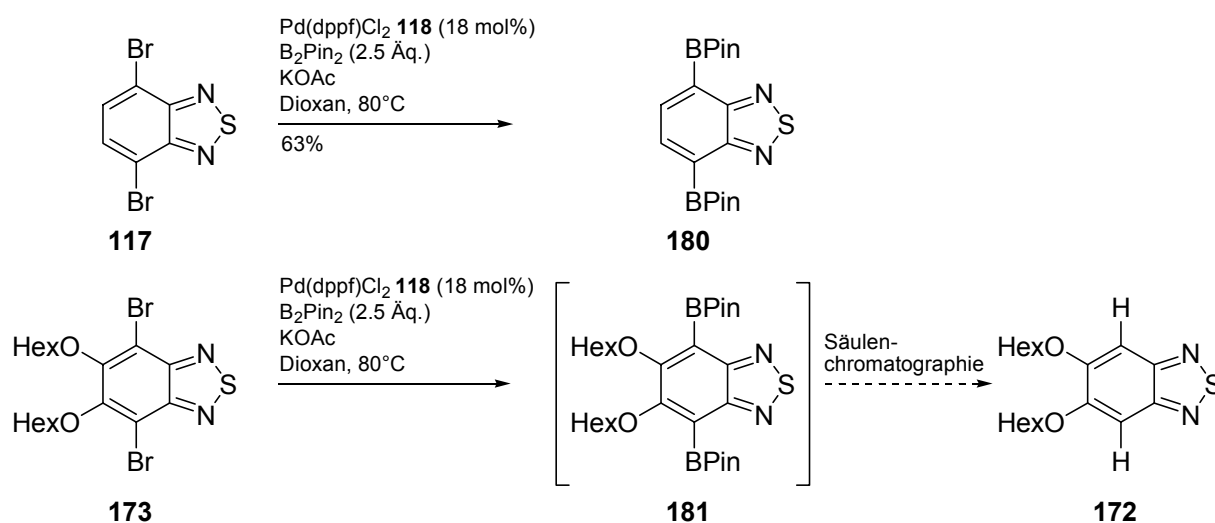
Dabei wurde gleichzeitig die Reaktionstemperatur gesenkt, um die im besseren Lösungsmittel THF auftretende Racemisierung zu unterbinden. Suzuki-Kreuzkupplungen bei Raumtemperatur mit N-heterocyclischen Substraten sind in der Literatur selten. Dabei wird der Heterocyclus meist als Bor-Spezies in der Kupplung eingesetzt. Die publizierten Methoden zur Kreuzkupplung von Heteroaryl bromiden finden quasi ausschließlich bei erhöhter Temperatur (siedendes Dioxan oder Toluol) statt. Deshalb wurden Katalysesysteme für die Kupplung von Arylchloriden bei Raumtemperatur untersucht (#7-10),^[138] es konnte dabei kein Umsatz beobachtet werden. Da es sich bei *poly-164* um ein sterisch sehr anspruchsvolles Substrat handelt und keine Dehalogenierung beobachtet wurde, ist vermutlich die oxidative Addition der limitierende Schritt in der Katalyse. Um die Transmetallierung, den häufig

geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in Suzuki-Kreuzkupplungen, als Limitierung auszuschließen wurden andere Boronsäurederivate untersucht, die in Kreuzkupplungen mit heterocyclischen Substraten als besonders reaktiv beschrieben werden (**178** in #10-13 und **179** in #14-16).^[136] Auch hier konnte weder Produktbildung noch Dehalogenierung nachgewiesen werden. Die beiden Versuche, Pyridylfunktionalitäten einzuführen zeigt Eintrag #17 und #18.

In den Untersuchungen zur Funktionalisierung des halogenierten Polymers *poly-164* (*postpolymerisation functionalisation*) konnte bisher mit den untersuchten Katalysatoren kein Umsatz beobachtet werden. Der bestimmende Schritt scheint hierbei die oxidative Insertion in die sterisch hochanspruchsvolle C-Br-Bindung des Polymers zu sein.

4.3.2.4 Monomerzwischenstufen umgepolter Reaktivität

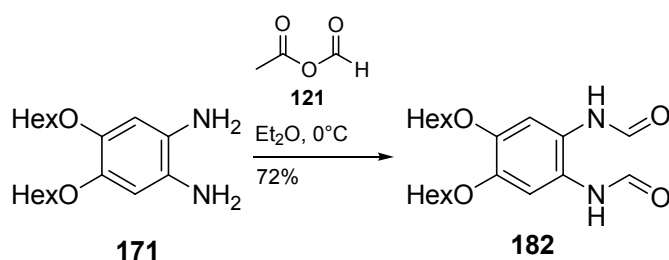
Da es notwendig erschien, die Biarylachsen bereits in der Monomersynthese aufzubauen, wurden Zwischenstufen synthetisiert, mit deren Hilfe einen breiter und flexibler Zugang zu unterschiedlich funktionalisierten Monomeren möglich ist. Ein wichtiges Intermediat stellt dabei das bereits beschriebene HexO,Br(BTD) **173** dar. An diesen Grundkörper können durch übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen unterschiedlich substituierte Biarylachsen aufgebaut werden. Jedoch müssen dafür die einzubringenden Reste im Transmetallierungsschritt einer Kreuzkupplung eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Reste jeweils in der oxidativen Addition einzubringen und mit einer gemeinsamen Organometallspezies umzusetzen würde bei literaturbekannt schwierigeren Substraten eine wertvolle Alternative darstellen. Müllen *et al.* beschreiben für Br(BTD) **117** die palladiumkatalysierte Umsetzung zum Bispinakolboronsäureester BPin(BTD) **180** (Schema 4.24). Diese Klasse von Diboronsäure(-ester)n erfüllt genau die Anforderung eines 4,7-dimetallierten Bausteins, es werden jedoch sowohl von dem teuren Katalysator Pd(dppf)Cl₂ **118** als auch dem Borylierungsreagenz Bispinakolatodiboran große Mengen benötigt.



Schema 4.24: Palladiumkatalysierte Borylierung von Br(BTD) **117** und HexO,Br(BTD) **173**.

Die Übertragung der Bedingungen auf das doppelt hexyloxy-substituierte Benzothiadiazol HexO,Br(BTD) **173** lieferte zwar in der Reaktionsmischung massenspektrometrisch nachweisbares Produkt HexO,BPin(BTD) **181**, jedoch konnte nach säulenchromatographischer Reinigung nur das protideboranierte Abbauprodukt HexO,H(BTD) **172** isoliert werden. Der doppelte Pinakolester **180** konnte ohne nennenswerte Zersetzung durch Säulenchromatographie gereinigt werden. Obwohl eine Isolation des doppelt metallierten Synthesebausteins **181** nicht gelang, sollte die direkte Umsetzung im selben Gefäß in einer Kreuzkupplung möglich sein. Dies erweitert den Zugang zu funktionalisierten Monomeren.

Eine weitere Möglichkeit, den zentralen Baustein direkt mit Arylhalogeniden zu funktionalisieren besteht in der CH-Aktivierung eines geeignet substituierten Vorläufers.^[139] So kann aus dem bereits beschriebenen instabilen Intermediat HexO,H(PDA) **171** (vgl. Schema 4.21) durch Formylierung das stabile HexO,H(PDA-CHO) **182** erhalten werden (Schema 4.25).



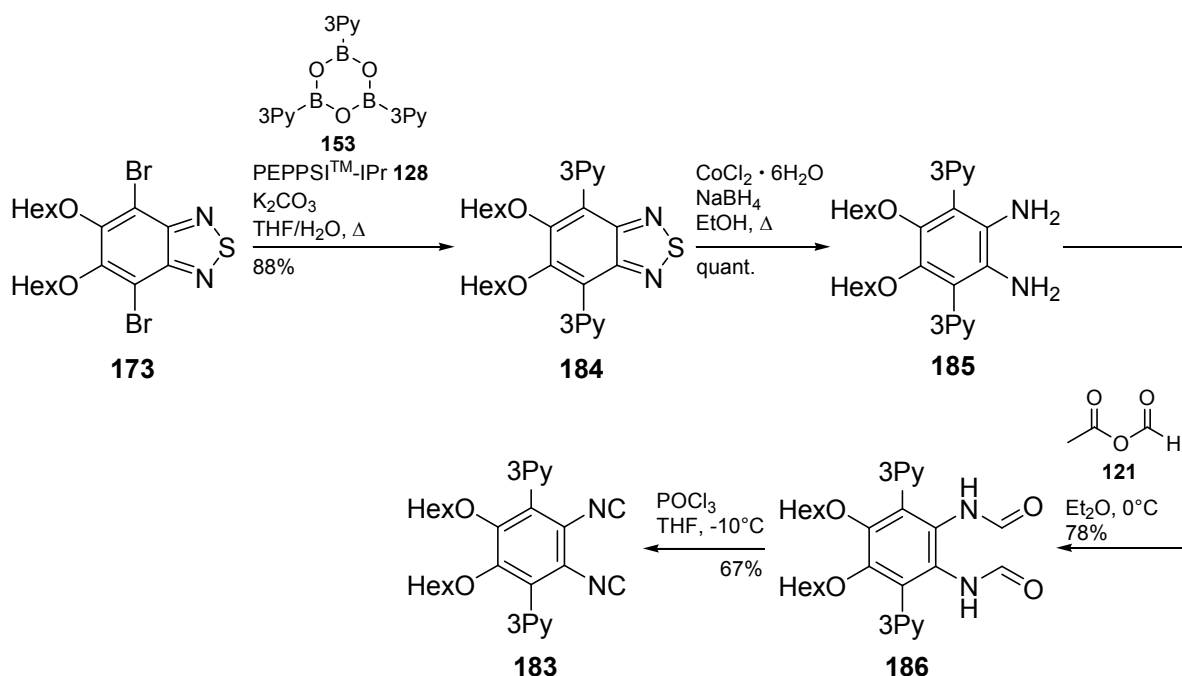
Schema 4.25: Formylierung von HexO,H(PDA) **171**.

Dieses Diamid wäre geeignet für CH-Aktivierungen, wie sie von Stahl *et al.* oder Daugulis *et al.* an acylierten Anilinen durchgeführt werden.^[140, 141] Problematisch ist bei diesen Reaktionen bisher nur das stark saure Lösungsmittel Trifluoressigsäure, so dass bei Bisformamiden immer die Gefahr der intramolekularen Cyclisierung zum Benzimidazol besteht. Erste Versuche zur CH-Aktivierung mit Bisformamiden zeigten genau diese Nebenreaktion. CH-Aktivierungen in weniger sauren Lösungsmitteln könnten diese Gefahr umgehen und einen sehr atomökonomischen Zugang zu spät diversifizierten Zwischenstufen bieten.

4.3.3 Stabilisierte, N-heterocyclische Monomere

4.3.3.1 Synthese von HexO,3Py(DIC) **183**

Da die Einbringung von Funktionalitäten auf der Stufe des Polymers bislang keinen Erfolg zeigte, wurde das Prinzip der Stabilisierung elektronenarm substituierter Monomere auf den pyridylsubstituierten Fall übertragen. Die Monomersynthese des durch Hexyloxy-Substituenten stabilisierten Monomers HexO,3Py(DIC) **183** zeigt Schema 4.26. Dabei dient der mit dem Monomer HexO,Br(DIC) **164** gemeinsame, leicht in großem Maßstab zugängliche Heterocyclus **173** als Edukt.



Schema 4.26: Synthese von HexO,3Py(DIC) **183** ausgehend von HexO,Br(BTD) **173**.

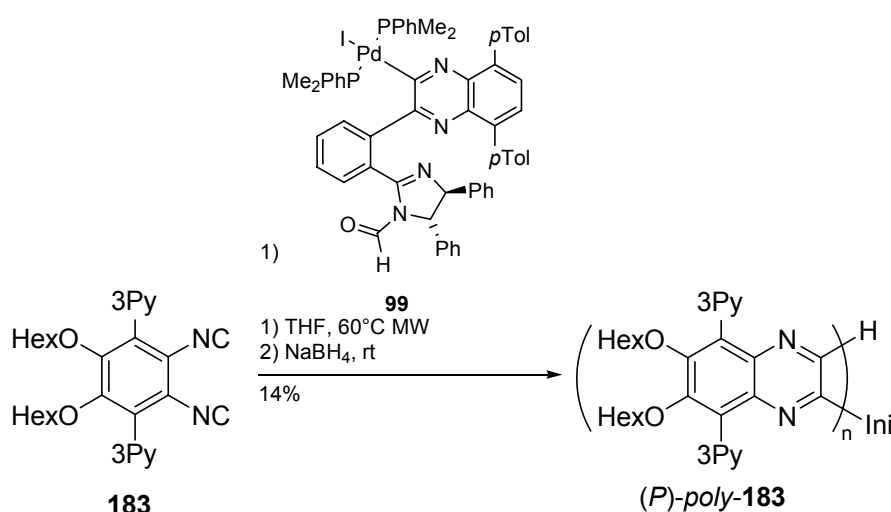
Zunächst werden in einer Suzuki-Kreuzkupplung beide Pyridyl-Substituenten in guter Ausbeute eingebracht, anschließend wird das Benzothiadiazol **184** reduktiv geöffnet,

das erhaltene Diamin **185** doppelt formyliert und schließlich mit POCl₃ zum Diisocyanid **183** entwässert.

Auch das so zugängliche HexO,3Py(DIC) **183** ist stabil und konnte in Polymerisationsexperimenten eingesetzt werden.

4.3.3.2 Polymerisation von HexO,3Py(DIC) **183** zu *poly*-HexO,3Py(DIC) *poly*-**183**

Die Polymerisationen von HexO,3Py(DIC) **183** laufen deutlich langsamer als die von HexO,Br(DIC) **164**.



Schema 4.27: Polymerisation von HexO,3Py(DIC) **183** zu *poly*-HexO,3Py(DIC) *poly*-**183**.

So war mit einem Monomer/Initiator-Verhältnis M/I = 60/1 auch nach 15 Stunden Mikrowellenbestrahlung bei 60°C kein vollständiger Umsatz zu beobachten. Die Ausbeute an Polymer ist gering (14%), die lange Reaktionszeit führt offensichtlich zur unkontrollierten Abreaktion des Monomers. Nach GPC wurde die Länge der erhaltenen Polymere auf ein 29-mer abgeschätzt (M_p : 14478 g/mol; PDI 1.15). Die von den erhaltenen Polymeren aufgenommenen CD-Spektren zeigen Banden, die denen von *poly*-*p*Tol(DIC) *poly*-**92** in Form und Lage ähneln, aber deutlich geringere Intensität aufweisen (Abbildung 4.23). Daraus ist abzuleiten, dass eine (*P*)-helikale Überstruktur mit nur geringer Selektivität ausgebildet wird.

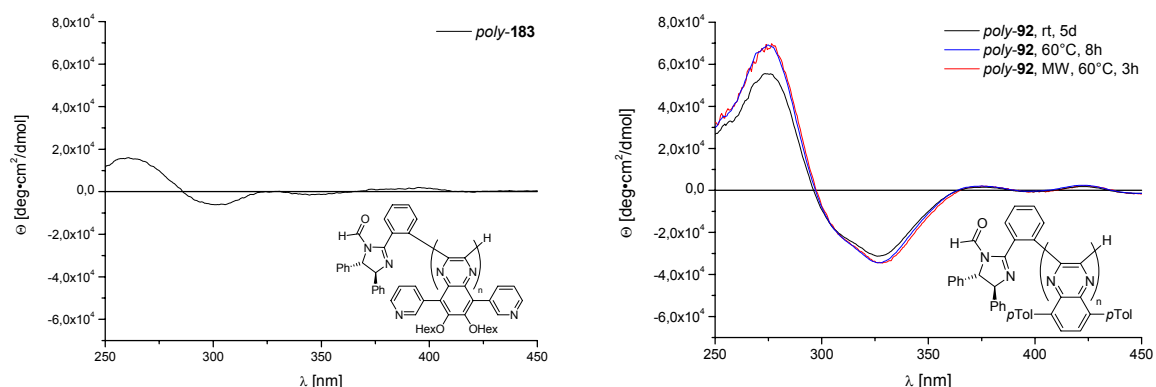
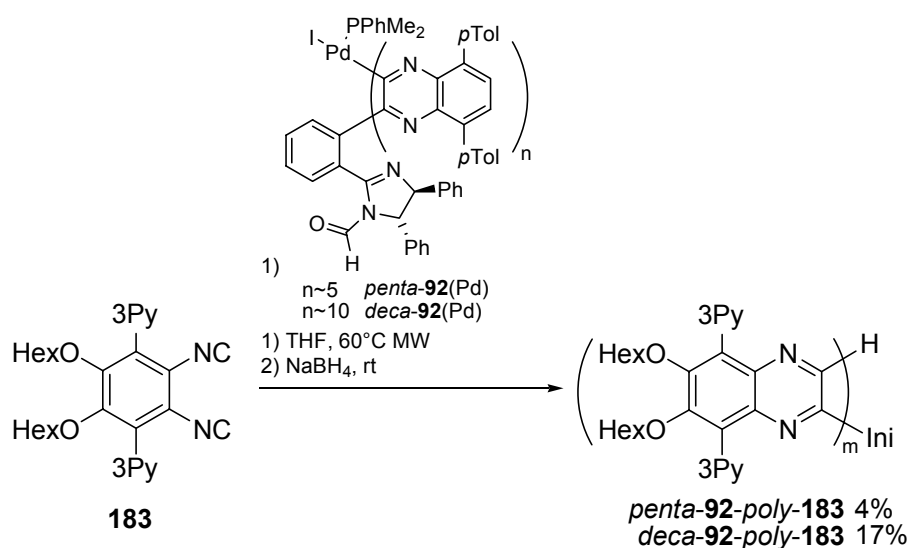


Abbildung 4.23: CD-Spektrum von *poly-183* (M/I:60/1, rechts), im Vergleich zu *poly-92* (links).

Die wahrscheinlichste Erklärung dafür ist eine Koordination des lebenden Polymerendes durch den Pyridin-Stickstoff. Diese Konkurrenz zur intramolekularen, die Gangselektivität erhöhenden Koordination des Palladium-Terminus durch das vorletzte Chinoxalin im Polymer (vgl. Kristallstruktur lebendes Pentamer, Abbildung 2.10), erniedrigt dabei die Selektivität der Polymerisation.

Zum Vergleich der induzierten Gangselektivität von Initiatoren verwenden Ito *et al.* ein durch ein diastereomerenreines Oligomer *oligo-92*(Pd) initiiertes Polymer als Referenz. Es ist also möglich, die entstehende Helix eines gangselektiv initiierten Oligomer(-engemisch)es zu nutzen, um damit helikale Blockcopolymere zu erhalten. Dies würde allerdings voraussetzen, dass die ungewünschte Koordination durch das Monomer **183** nur in der über die Selektivität entscheidenden Frühphase der Polymerisation kontraproduktiv ist. Ito *et al.* haben auf diese Weise jedoch noch keine Monomere eingesetzt, die sich nicht gangselektiv polymerisieren ließen, sondern die Blockcopolymerisation nur genutzt, um von unselektiven Initiatoren erzeugte diastereomere Helices abtrennen zu können. In Anlehnung an diese Vorgehensweise wurden Blockcopolymere synthetisiert (Schema 4.28). Dabei wurden zwei unterschiedliche Oligomere eingesetzt, zum einen ein nach der Prozedur von Ito *et al.* hergestelltes lebendes Pentamer *penta-92*(Pd) und zum anderen ein lebendes Oligomer aus einer Oligomerisierung mit einem M/I-Verhältnis von 10/1 *deca-92*(Pd).



Schema 4.28: Polymerisation von HexO₂3Py(DIC) **183** mit Makroinitiatoren *penta-92*(Pd) und *deca-92*(Pd).

Die Ausbeuten an erhaltenem Blockcopolymer sind gegenüber den Standardpolymerisationen nicht verbessert. Vergleichende CD-Spektren zeigen auch bei der helikalen Überstruktur keine Verbesserung der Einheitlichkeit, die Veränderungen sind lediglich mit dem steigenden Anteil des helikalen *oligo-pTol*(DIC)-Abschnitts zu begründen (Abbildung 4.24).

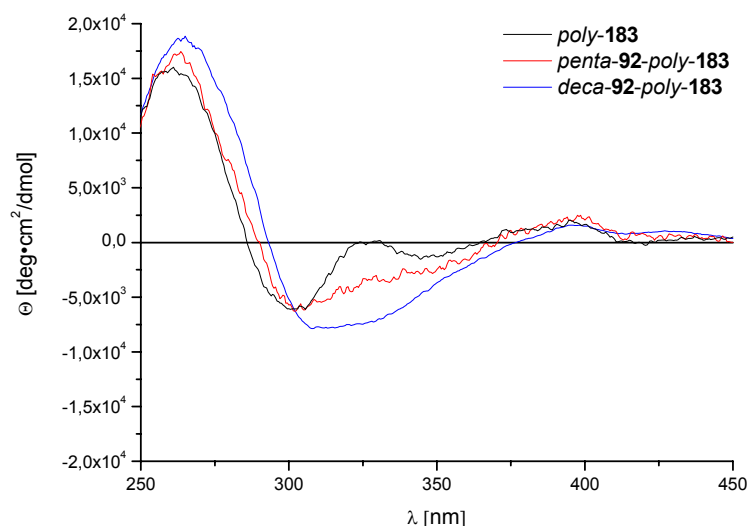
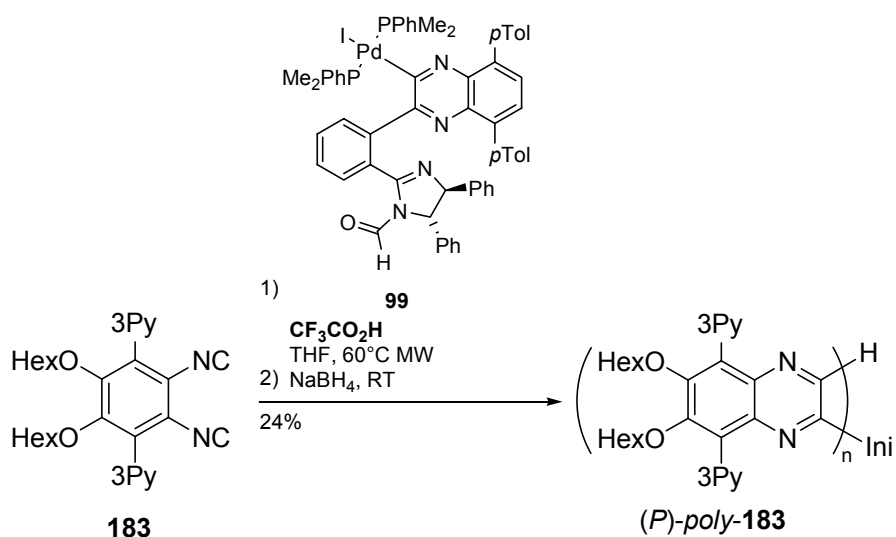


Abbildung 4.24: Vergleichende CD-Spektren der mit Makroinitiatoren erhaltenen Blockcopolymere (Mit Initiator **101** schwarz, Pentamer-Initiator rot, Decamer-Initiator blau).

Da mit den oligomeren Initiatoren keine Verbesserung der Gangselektivität der Polymerisation beobachtet werden konnte, ist die Koordination des lebenden

Palladiumterminus durch die Pyridylgruppen des Monomers auch während der fortschreitenden Polymerisation selektivitätssenkend. Drenth *et al.* berichten bei der Polymerisation von imidazol-funktionalisierten Monoisocyaniden über Probleme durch Koordination des Nickel-Komplexes, der als Polymerisationsinitiator dient, durch das Monomer. In einer Fußnote wird erwähnt, dass die Polymerisation durch Zugabe eines Äquivalentes Zinkchlorid möglich gemacht werden kann.^[68] Dadurch soll das Donoratom des Heterocyclus koordiniert werden und so nicht mehr in den Polymerisationsmechanismus eingreifen. In Anlehnung an diesen Bericht wurde eine Polymerisation unter Zugabe eines Äquivalentes Zinkchlorid durchgeführt. Durch Zugabe eines Salzes zu der Reaktionslösung sinkt die eingestrahlte Leistung der Mikrowellen, um 60°C zu erreichen und zu halten. Trotzdem ist bereits nach 6 Stunden das Monomer aufgebraucht, jedoch konnte kein Polymer erhalten werden. Durch Koordination einer Lewisäure wird das Monomer elektronenärmer und die Reaktivität steigt, offensichtlich kommt es dadurch zu massiver Nebenproduktbildung. In einer anderen Publikation berichten Drenth *et al.* durch Polymerisation eines von Histidin abgeleiteten Monomers von einem positiven Einfluss von Trifluoressigsäure auf die Polymerisierbarkeit.^[142] Dabei kommt es zu einer Protonierung des basischen Heterocyclus und man beobachtet Polymerisation. Auch unter Trifluoressigsäurezugabe wurde eine Polymerisation von HexO₃Py(DIC) **183** durchgeführt (Schema 4.29). Auch hier verläuft die Abreaktion des Monomers schneller als in den Versuchen ohne Additiv. Im Gegensatz zur Zinkchlorid-Zugabe können diesmal durch Ausfällen aus wenig kaltem Methanol kurzkettige Polymere (DP: 8-9) *poly-183*(CF₃CO₂H) in mäßiger Ausbeute erhalten werden. Die Polymere sind kürzer als die ohne Additiv erhaltenen, eventuell hängt dies mit beschleunigter Nebenproduktbildung zusammen, das Kettenwachstum könnte aber auch durch die Coulomb-Abstoßung eines protonierten Polymers und protonierter Monomere limitiert sein.



Schema 4.29: Polymerisation von HexO,3Py(DIC) **183** unter Zugabe von Trifluoressigsäure.

Das CD-Spektrum des erhaltenen Polymers zeigt auffällig andere Banden. Vor allem die Bande bei 379 nm deutet auf eine erhöhte Einheitlichkeit der Überstruktur im Polymerrückgrat hin (vgl. Kapitel 4.1.3.1). Insgesamt jedoch ist die Intensität der Banden noch zu gering, um von einem einhändig helikalen Polymer auszugehen (vgl. etwa 3.5-fach intensivere Banden für *poly-92* in Kapitel 4.1.3.2).

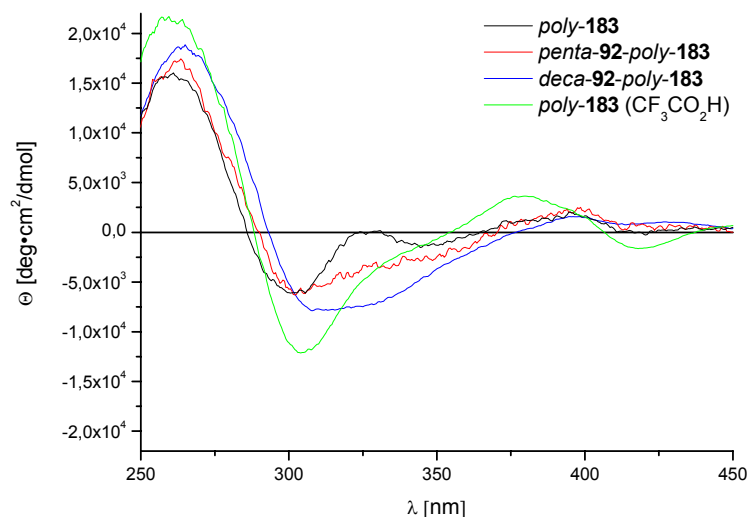
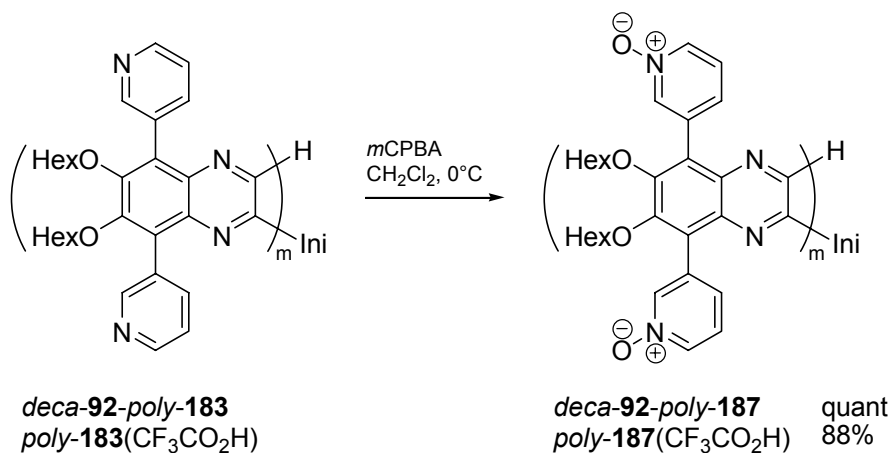


Abbildung 4.25: CD-Spektrum von *poly-183*, erhalten unter Zugabe von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (grün, im Vergleich zu den Blockcopolymeren aus Abbildung 4.24).

4.4 Asymmetrische Katalysen mit *poly*-HexO,3Py-NO(DIC) *poly*-187

4.4.1 *N*-Oxidation von *deca*-92-*poly*-183 und *poly*-183(CF₃CO₂H)

Obwohl die CD-Spektren der aus dem Monomer HexO,3Py(DIC) **183** erhaltenen Polymere nicht auf ein hohes Maß an Gangselektivität schließen ließen, wurde deren Eignung als polymere Organokatalysatoren untersucht. Von den untersuchten Polymeren wurden exemplarisch zwei Polymere in das organokatalytisch aktive *N*-Oxid überführt (Schema 4.30). Die selektive *N*-Oxidation des Pyridin-Stickstoffs gegenüber den Chinoxalineinheiten und die Stabilität von Pyridin-*N*-Oxiden in Gegenwart von Chinoxalin konnte durch Konkurrenzexperimente an Pyridin/Chinoxalin-Mischungen sichergestellt werden.



Schema 4.30: *N*-Oxidation von *deca*-92-*poly*-183 und *poly*-183(CF₃CO₂H) zu *deca*-*p*Tol(DIC)-*poly*-HexO,3Py-NO(DIC) *deca*-92-*poly*-187 und *poly*-HexO,3Py-NO(DIC) *poly*-187(CF₃CO₂H).

Die erhaltenen Polymere können nicht mehr aus Methanol umgefällt werden, vermutlich ist das Polymer durch die Vielzahl an *N*-Oxidgruppen zu polar. Eine Bestimmung des Molekulargewichts mittels GPC der Polymere war nicht möglich, da die Elutionsvolumina außerhalb der Kalibration durch die Polystyrolstandards liegen. Weil ein Abbau des Polymers unter Reaktions- und Analysebedingungen unwahrscheinlich ist, liegt dies an Wechselwirkungen des Polymers mit dem Säulenmaterial. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Reduktion des hydrodynamischen Volumens durch Übergang der stereoregulären, helikalen Überstruktur zu einer ungeordneten Knäuelstruktur. Die CD-Spektren der erhaltenen polymeren *N*-Oxid

deca-92-poly-187 und *poly-HexO,3Py-NO(DIC) poly-187(CF₃CO₂H)* zeigt Abbildung 4.26.

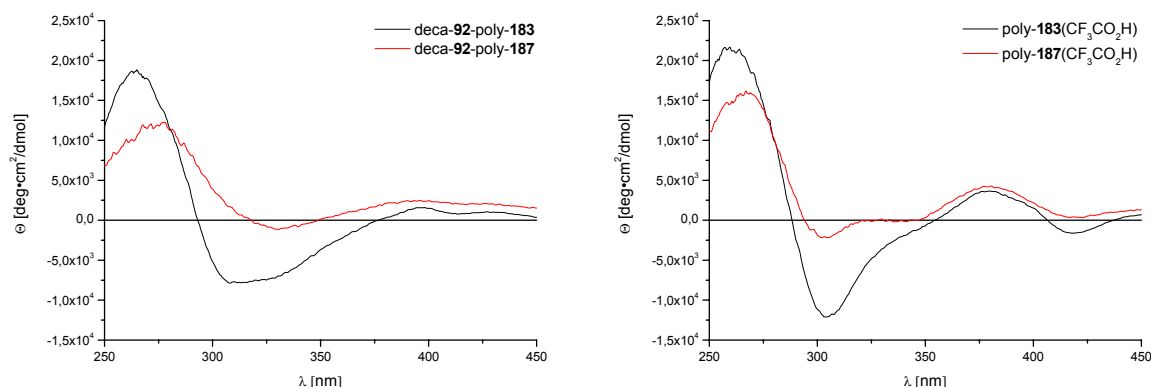


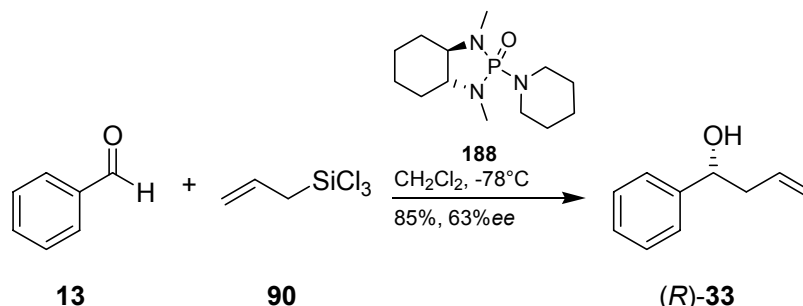
Abbildung 4.26: CD-Spektren der polymeren *N*-Oxide *poly-HexO,3Py-NO(DIC) deca-92-poly-187* (links) und *poly-187(CF₃CO₂H)* (rechts, jeweils **rot** im Vergleich zu den nicht-oxidierten Vorläufern in **schwarz**).

In den CD-Spektren sieht man bei beiden Proben eine deutliche Intensitätsveränderung der Banden. Im Bereich unter 350 nm kommt es zu einer Intensitätsabnahme, über 350 nm zu einer Intensitätserhöhung. Besonders im Fall von *poly-187(CF₃CO₂H)* fällt die über das Spektrum stark unterschiedliche Intensitätsänderung auf, die Bande bei 379 nm nimmt zu (115 % des Ursprungswertes), während das Minimum bei 304 nm auf 18% des Wertes im Edukt-Polymer fällt. Dies kann mehrere Gründe haben: (a) Eine durch die Persäure beschleunigte Racemisierung der Polymere, die einheitliche helikale Überstruktur geht verloren, dies sollte aber im gesamten Spektrum zu einer Abnahme der Intensitäten führen; (b) durch die Veränderung der elektronischen Struktur der Monomereinheiten wird eine andere Konformation der *tropos*-Biarylachsen beobachtet oder (c) die beobachteten Banden in den Edukt-Polymeren unter 350 nm stammen aus Exiton-Kopplung zwischen Pyridin- und Chinoxalin-Chromophoren und diese skaliert mit der „elektronischen Ähnlichkeit“ der Chromophore.

4.4.2 Asymmetrische Allylübertragung von Allyltrichlorsilan **90** auf Benzaldehyd **13**

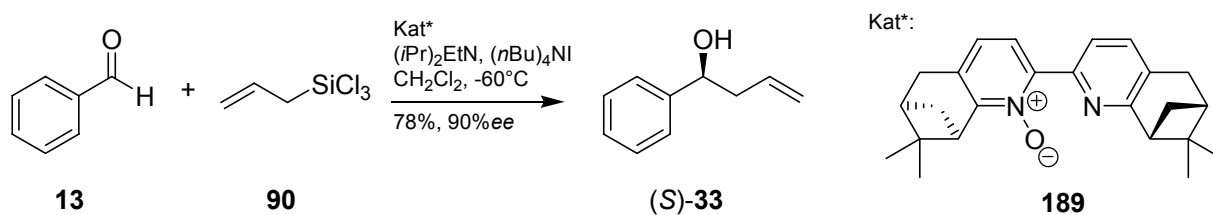
Die so erhaltenen polymeren Pyridin-*N*-Oxid Organokatalysatoren wurden in der asymmetrischen Allylübertragung von Allyltrichlorsilan **90** auf Benzaldehyd **13** eingesetzt. Die erste katalytische Variante dieser Reaktion wurde 1994 von Denmark

et al. berichtet.^[143] Diese bereits durch chirale Lewisbasenkatalysatoren stereoselektive Umsetzung basierte auf einer „unkatalysierten“ Variante von Kobayashi *et al.*, welche ausschließlich in DMF ablief (Schema 4.31).^[144]



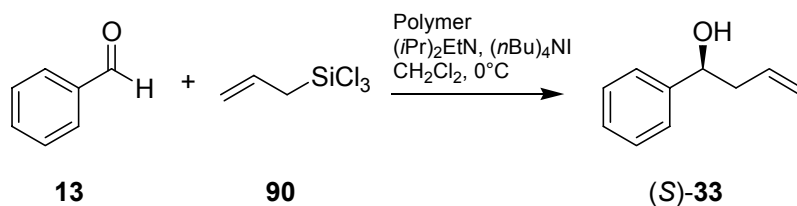
Schema 4.31: Asymmetrische Allylübertragung von Allyltrichlorsilan **90** auf Benzaldehyd **13**, katalysiert durch chirales Phosphoramid **188**.

Verschiedene andere, lewisbasische Katalysatoren sind ebenfalls in dieser Reaktion eingesetzt worden, unter anderem auch chirale Pyridin-*N*-Oxide (Schema 4.32, vgl auch Kapitel 3).^[98] Dabei kamen inzwischen entwickelte Verbesserungen des Katalysesystems zum Einsatz, zum einen der bisher noch unverstandene positive Einfluss von Diisopropylethylamin (Hünigs Base),^[145] zum anderen die Zugabe von Tetrabutylammoniumsalzen,^[146] das die polaren Übergangszustände stabilisiert. Beide Additive erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne jedoch eine Hintergrundreaktion zu provozieren.



Schema 4.32: Durch chirale *N*-Oxid-Katalysatoren beschleunigte Allylierung von Benzaldehyd **13**.

Die beiden, aus der *N*-Oxidation erhaltenen Katalysatoren *poly*-HexO,3Py-NO(DIC) *deca*-**92**-*poly*-**187** und *poly*-**187**(CF₃CO₂H) sollten unter diesen Reaktionsbedingungen getestet werden (Schema 4.33). Um eine Hintergrundreaktion, auch des polymeren Rückgrats auszuschließen, wurden ebenfalls Katalysen mit den beiden Edukt-Polymeren der *N*-Oxidation, *poly*-HexO,3Py(DIC) *deca*-**92**-*poly*-**183** und *poly*-**183**(CF₃CO₂H), durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.5, die Enantiomerenüberschüsse wurden durch chirale GC bestimmt.



Schema 4.33: Polychinoxalinkatalysierte asymmetrische Allylierung von Benzaldehyd **13**.

Tabelle 4.5: Reaktionsbedingungen der asymmetrischen Allylierung von Benzaldehyd **13** mit helikal chiralen Polychinoxalinen.

#	Polymer	Menge [mol%] ^{a)}	Zeit [h]	Ausbeute [%]	ee [%]
1	<i>deca-92-poly-183</i>	1	40	- ^{b)}	-
2	<i>poly-183</i> (CF ₃ CO ₂ H)	1	40	- ^{b)}	-
3	<i>deca-92-poly-187</i>	1	20	60	1 (S)
4	<i>poly-187</i> (CF ₃ CO ₂ H)	1	20	97	10 (S)

a) bezogen auf Monomer, entspricht der doppelten Menge Pyridingruppen b) kein Umsatz.

In Übereinstimmung mit der Literatur ist eine Hintergrundreaktion nicht zu beobachten, selbst bei Zugabe der nicht *N*-oxidierten Polymere *deca-92-poly-183* und *poly-183*(CF₃CO₂H) (Einträge #1 und 2). Dies ist von Bedeutung, da für die *N*-Oxidation am Polymer nur schwer eine Aussage über vollständigen Umsatz getroffen werden kann. Offensichtlich zeigen nur die *N*-oxidierten Pyridyleinheiten der Polymere katalytische Aktivität.

Für das *N*-Oxid des Blockcopolymer *deca-92-poly-187* wird zwar Aktivität, jedoch keine Selektivität beobachtet (#3). Dies deckt sich mit der Vorstellung eines nicht-einhändigen, funktionalisierten Polymerteils und einem hauptsächlich aus dem oligomeren Initiatoranteil stammenden CD-Spektrum.

Das *N*-Oxid *poly-187*(CF₃CO₂H) des unter Zugabe von Trifluoressigsäure erhaltenen Polychinoxalins zeigt eine höhere Aktivität und eine geringe, aber signifikante Stereoselektivität. Im Hinblick auf die beobachtete Selektivität ist zu berücksichtigen, dass das entsprechende Polymer unter nicht-optimierten Bedingungen erhalten wurde, höchstwahrscheinlich also keine vollständig einheitlich einhändige Überstruktur im Polymer vorlag. Eine Erhöhung der Gangselektivität der Polymerisation würde sich direkt auf die Selektivität als Katalysator auswirken.

Die Bedingungen der Katalyse wurden zur Vergleichbarkeit mit helikal chiralen Polymethacrylaten erzielten Ergebnissen gewählt.^[75] Eine Optimierung der

Katalysebedingungen für helikal chirale Polychinoxaline wurde noch nicht durchgeführt.

Der Einsatz von *poly-187*(CF₃CO₂H) in der asymmetrischen Allylierung von Benzaldehyd **13** ist das erste Beispiel eines funktionalisierten, helikal chiralen Polychinoxalins als asymmetrischer Mehrzentren-Organokatalysator.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, helikal chirale Polychinoxaline, wie sie von Ito *et al.* in die Literatur eingeführt und 2009 von Suginome *et al.* als „Einzentren“-Liganden in Palladiumkatalysen eingesetzt wurden, durch geeignete Funktionalisierung der Monomere als asymmetrische Mehrzentren-Organokatalysatoren einzusetzen. Im Hinblick auf dieses Ziel wurden folgende Ziele erreicht:

- Die literaturbekannten Monomere $n\text{PrOCH}_2\text{Me(DIC)}$ **94** und $p\text{Tol(DIC)}$ **92** wurden unter Verbesserung der literaturbekannten Synthese dargestellt. Die beobachtete Dynamik des als Polymerisations-Initiator benötigten Palladium-Diphosphan-Komplexes **99** konnte verfolgt und ein Strukturvorschlag für den Monophosphan-Komplex **101** erarbeitet werden (Abbildung 5.1).

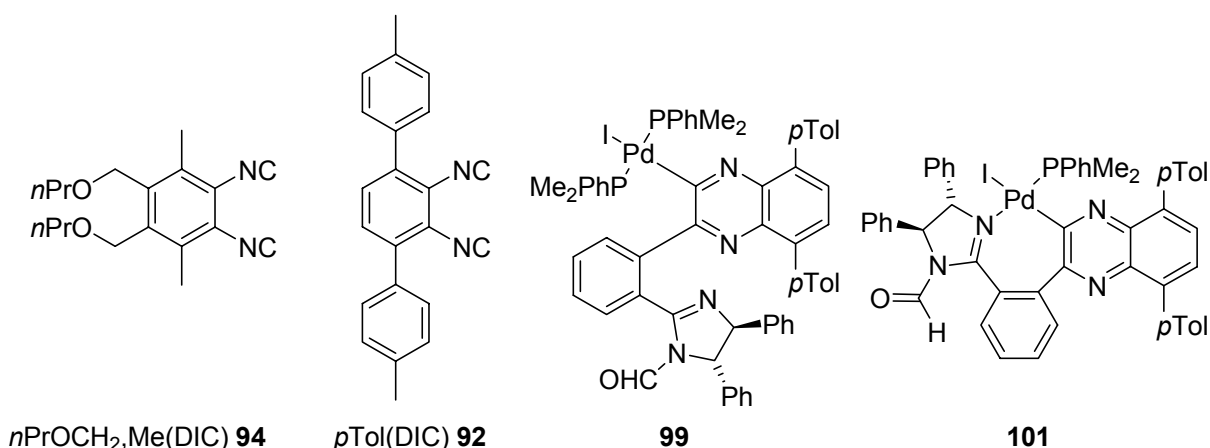
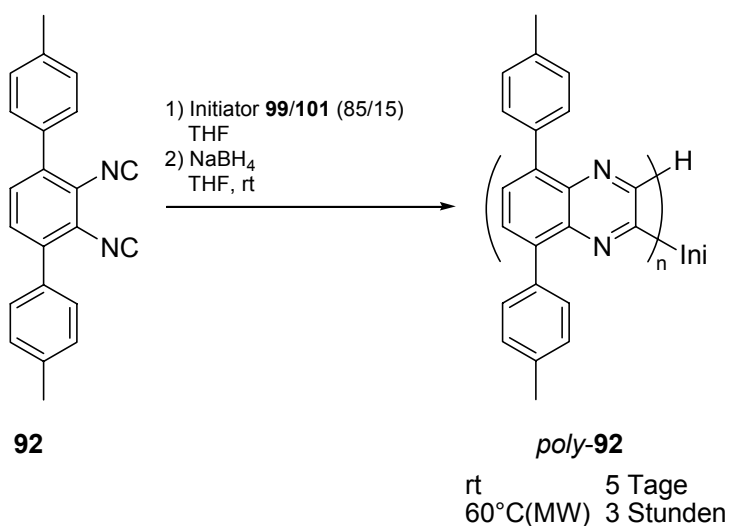


Abbildung 5.1: Literaturbekannte Monomere $n\text{PrOCH}_2\text{Me(DIC)}$ **94** und $p\text{Tol(DIC)}$ **92** sowie Polymerisations-Initiator **99** und **101**.

- Für die Polymerisation wurde durch IR-spektroskopische Untersuchungen von reagierenden Mischungen aus Initiator und Monomer die Insertion einer zuvor koordinierten Isocyanid-Einheit als wahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmender Schritt bestimmt. Durch Mikrowellenbestrahlung konnte die

Polymerisation von sterisch anspruchsvollen Monomeren um mindestens das 40fache beschleunigt werden, von 120 Stunden Reaktionszeit für *p*Tol(DIC) **92** bei Raumtemperatur auf maximal 3 Stunden unter Mikrowellenbestrahlung (Schema 5.1).



Schema 5.1: Polymerisation von *p*Tol(DIC) **92** bei Raumtemperatur und unter Mikrowellenbestrahlung.

- Die zunächst synthetisierten, funktionalisierten Monomere der 1. Generation (Abbildung 5.2) erwiesen sich als instabil auf der Zeitskala der Polymerisation. Es wurde eine Hypothese entwickelt, wie durch geeignete Substitution diese hohe Instabilität gesenkt werden könnte.

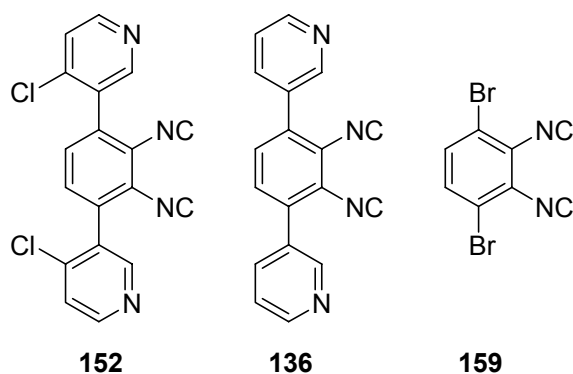


Abbildung 5.2: Instabile funktionalisierte Monomere der 1. Generation.

- Diese Hypothese diente als Grundlage für die Synthese einer 2. Generation von Monomeren, die durch Donorsubstitution am Kern des Monomers stabilisiert wird, dabei aber die Polymerisierbarkeit erhalten bleibt. Im Rahmen dieser 2. Generation Monomere wurden Alkylsubstituenten und Alkoxysubstituenten

zur Stabilisation eingesetzt (Abbildung 5.3). Gleichzeitig konnte durch Einbringen zweier Hexylketten pro Monomer die Löslichkeit der erhaltenen Polymere dramatisch verbessert werden.

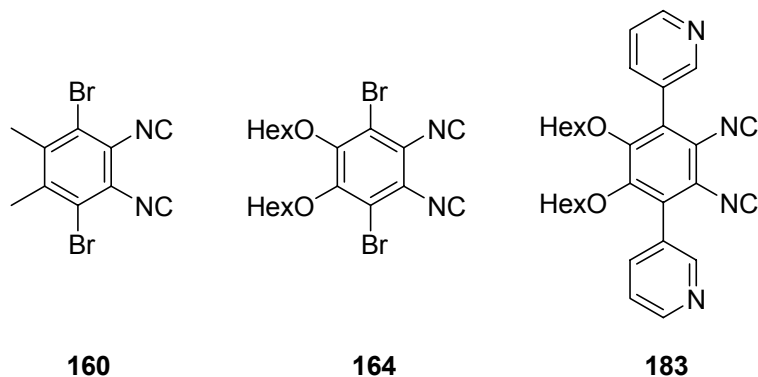
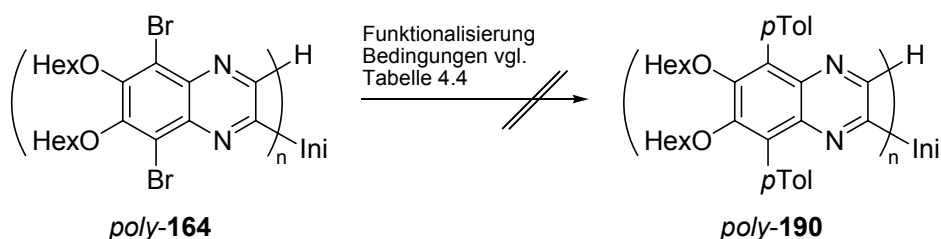


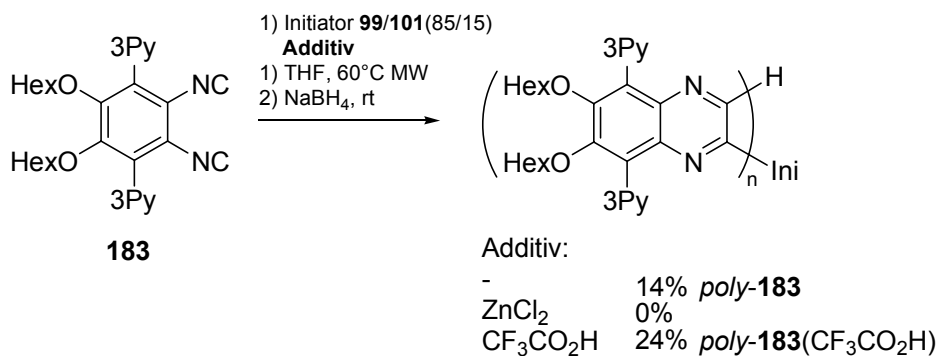
Abbildung 5.3: Alkyl- und alkoxy-stabilisierte Monomere der 2. Generation.

- Bei Versuchen, die erhaltenen bromierten Polymere durch übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen zu funktionalisieren (*postpolymerisation functionalisation*, PPF), konnte kein Umsatz beobachtet werden (Schema 5.2). In diesem Rahmen durchgeführte Racemisierungsstudien zeigten, dass die Polymere bei erhöhten Temperaturen und in aciden Lösungsmitteln ihre einheitlich helikale Überstruktur teilweise verlieren. Die oxidative Insertion in die C-Br-Bindung in der sterisch anspruchsvollen Umgebung des helikalen Rückgrats scheint stark gehindert zu sein.



Schema 5.2: Versuchte Funktionalisierung (PPF) von *poly*-HexO,Br(DIC) *poly*-164.

- Das funktionalisierte stabilisierte Monomer HexO,3Py(DIC) **183** konnte erfolgreich synthetisiert und polymerisiert werden und die erhaltenen Polymere durch CD-Spektroskopie charakterisiert werden.



Schema 5.3: Polymerisation von HexO,3Py(DIC) **183** unter Zugabe von Additiven.

Die beobachtete niedrige Gangselektivität, verursacht durch Koordination des funktionalisierten Monomers, konnte nicht durch Verwendung von oligomeren einhändig helikal chiralen Makroinitiatoren verbessert werden. Die Zugabe von Trifluoressigsäure zu der Reaktionsmischung jedoch erzeugte ein Polymer mit deutlich intensiveren Banden im CD-Spektrum, was als erhöhtes Maß an Gangselektivität gedeutet werden kann (Abbildung 5.4). Die erfolgreiche positive Beeinflussung der Polymerisation durch Säurezugabe eröffnet die Möglichkeit, auch Monomere mit (lewis-)basischen, funktionellen Gruppen gangselektiv zu polymerisieren.

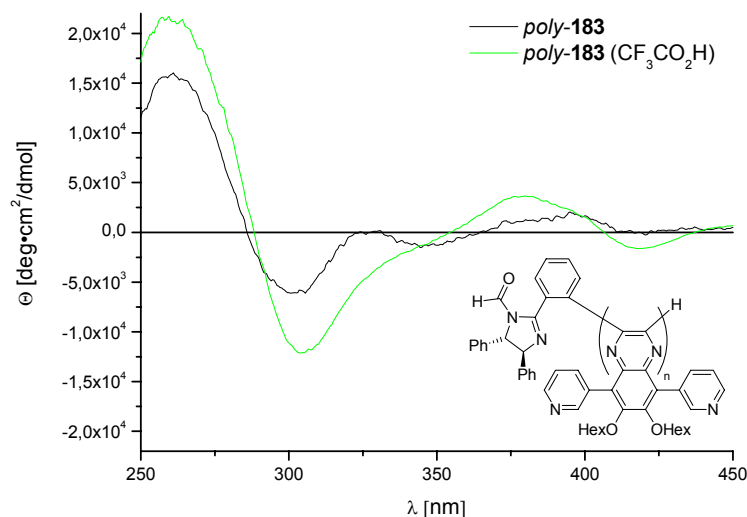
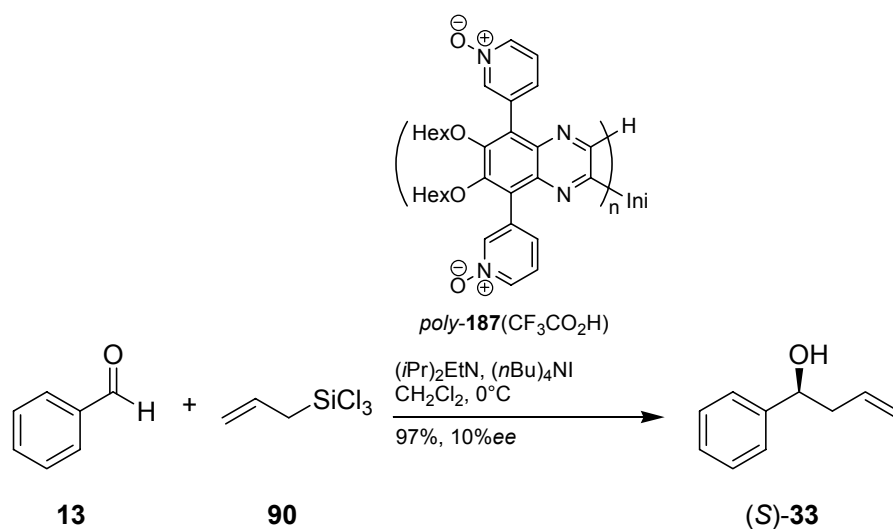


Abbildung 5.4: CD-Spektren von *poly-HexO,3Py(DIC) poly-183* und *poly-183*(CF₃CO₂H).

- Zwei der erhaltenen, pyridin-funktionalisierten Polymere wurden in die katalytisch aktiven Pyridin-*N*-Oxide überführt und in einer asymmetrischen Testkatalyse eingesetzt. Das Katalyseprodukt wurde bei Zugabe von 2 mol%

Katalysator innerhalb von 20 Stunden in 97%iger Ausbeute erhalten (Schema 5.4). Der Enantiomerenüberschuss im Katalyseprodukt betrug 10%*ee*. Im Vergleich zu literaturbekannten niedermolekularen Katalysatoren ist diese Selektivität nicht konkurrenzfähig.^[98] Da die eingesetzten Polymere nicht einhändig helikal waren, ist dies jedoch nicht die maximal erreichbare Selektivität, eine Optimierung der Polymerisationsbedingungen sollte eine deutliche Erhöhung der Selektivität in der Katalyse ermöglichen.

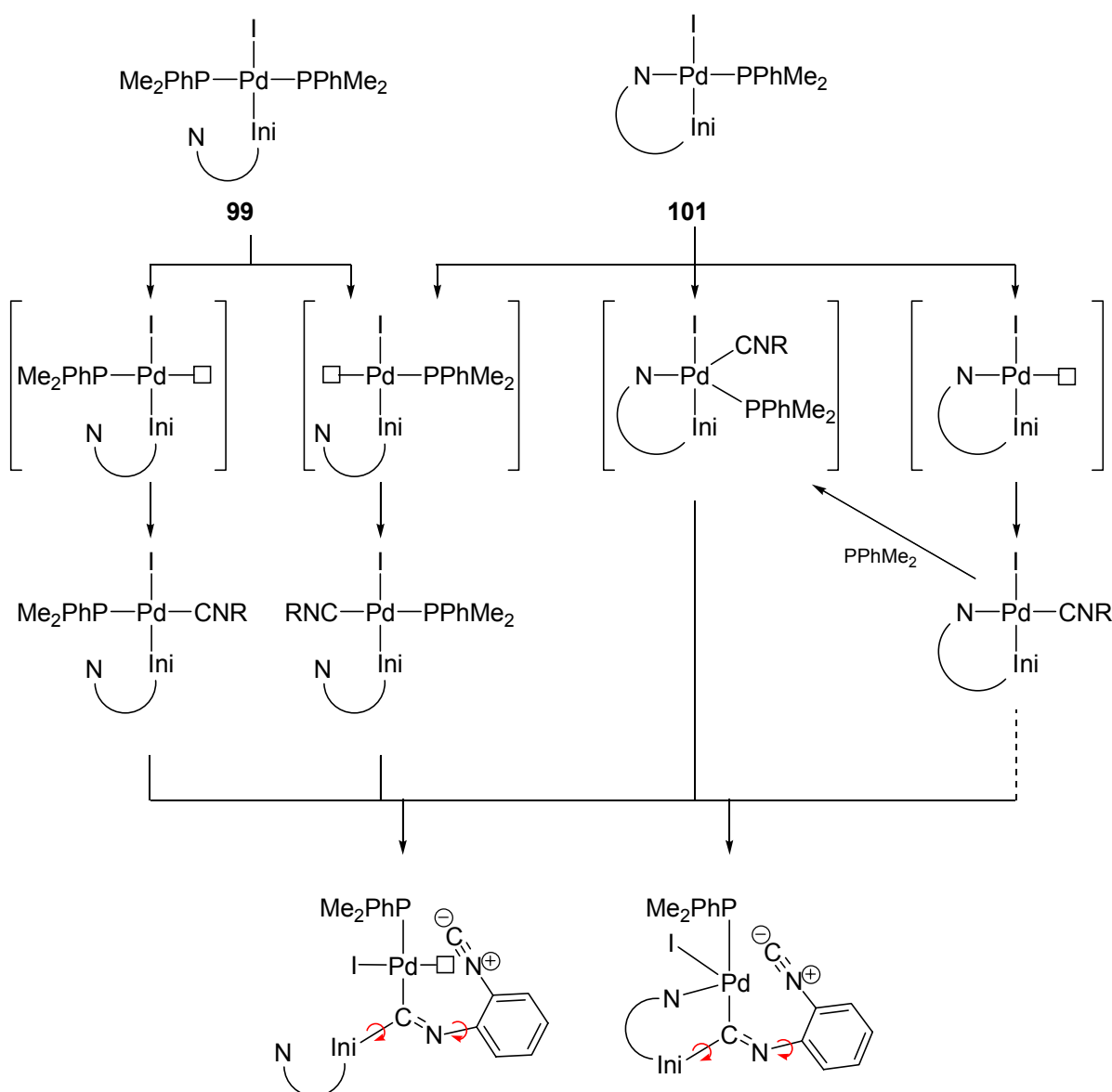


Schema 5.4: Asymmetrische Allylierung von Benzaldehyd **13** mit helikal chiralem Organokatalysator *poly*-HexO,3Py-NO(DIC) *poly*-**187**(CF₃CO₂H).

Der erfolgreiche Einsatz von Pyridin-*N*-oxid-funktionalisierten, helikal chiralen Polychinoxalinen als Organokatalysatoren dokumentiert die generelle Eignung dieser Polymerklasse als stereoregulärer Mehrzentren-Katalysator. Ausgehend von den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen dieser Arbeit könnten folgende Fragestellungen in Zukunft interessante Beschäftigungsgebiete sein:

- Die von Ito *et al.* zur Selektivitätssteigerung der Polymerisation beschriebene, notwendige Zugabe von Phosphan zu Monophosphan-Komplexen konnte nur sehr eingeschränkt nachvollzogen werden. Inwieweit eine Dynamik, wie sie für den Diphosphan-Komplex **99** beobachtet wurde, der Selektivität der Polymerisation zu- oder abträglich ist, könnte dank der geringen Polymerisationsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur durch *in-situ* NMR-spektroskopische Messungen von reagierenden Mischungen aus

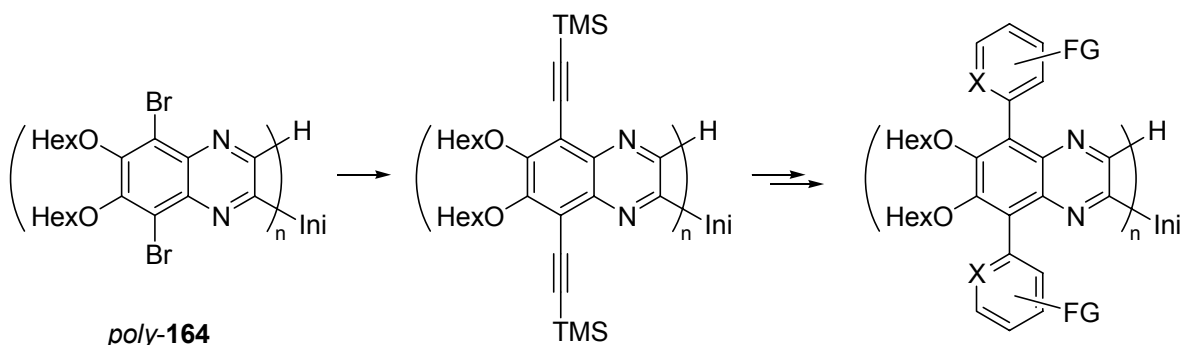
Monophosphan-Komplex **101** und Monomer *p*Tol(DIC) **92** mit und ohne Zugabe von Phosphan erfolgen. ^{13}C -markierte Diisocyanide könnten dabei helfen, den genauen Mechanismus (assoziativ – dissoziativ, Zahl der Phosphan-Liganden) der Isocyanid-Koordination, die Strukturen isocyano-kordinierter Zwischenstufen und den Mechanismus der Insertion zu klären (vgl. Schema 5.5 für mögliche Zwischenstufen). Auch der geschwindigkeits- und selektivitätsbestimmende Schritt könnte so geklärt werden und wertvolle Hinweise zum Vorhersagen gangselektiver Polymerisierbarkeit funktionalisierter Monomere liefern.



Schema 5.5: Mögliche, schematisch dargestellte Zwischenstufen der Koordination und ersten Insertion von Diisocyaniden. Eventuell über die Gangselektivität der Polymerisation entscheidende Achsen (unten, **rot**).

- Eine Funktionalisierung des bromsubstituierten Polymers *poly*-HexO,Br(DIC) *poly*-164 erscheint weiterhin als der breiteste und flexibelste Zugang zu helikal chiralen Katalysatoren auf Polychinoxalinbasis und sollte deshalb unbedingt weiter untersucht werden. Dies erfordert ein hocheffizientes und gegenüber sterischem Anspruch wenig anfälliges Kreuzkupplungsprotokoll. Um der thermischen Instabilität der helikalen Überstruktur Rechnung zu tragen, könnte eine Zwei-Schritt Funktionalisierung durchgeführt werden. Zunächst eine Sonogashira-Kupplung, für die weitaus mehr Protokolle bei Raumtemperatur bekannt sind;^[147, 148] und anschließend der Aufbau des Biaryls durch Diels-Alder-

Reaktion^[104] oder Cyclotrimerisierung^[149, 150] (Schema 5.6). Dabei sollte durch den ersten Funktionalisierungsschritt die thermische Belastbarkeit des Polymers ausreichend gesteigert sein, um diese meist bei erhöhten Temperaturen ablaufenden Reaktionen zu tolerieren.



Schema 5.6: Funktionalisierung von *poly*-HexO,Br(DIC) *poly-164* in zwei Schritten.

- Die in der durchgeführten Testkatalyse erzielten Selektivitäten sind bisher unzufriedenstellend. Dies sollte auf zwei Wegen verbessert werden: (1) Durch Optimierung der Polymerisationsbedingungen für HexO,3Py(DIC) **183** sollte die Einheitlichkeit der helikalen Überstruktur erhöht werden. Durch Zugabe unterschiedlich starker Brønsted-Säuren sollte die Protonierung der funktionellen Gruppen gegenüber provozierten Nebenreaktionen abgewogen werden. (2) Die Katalysebedingungen waren noch nicht optimiert, Malkov *et al.* führen z.B. die Allylierung von Aldehyden substratabhängig bei deutlich tieferen Temperaturen (-40 bis -90°C) durch, um höhere Selektivitäten zu erhalten. Die Synthese eines monopyridyl-funktionalisierten Monomers könnte Hinweise darauf geben, ob die niedrige Selektivität auf unterschiedliche Absolutkonfigurationen der beiden Biarylachsen pro Monomer in *poly*-HexO,3Py-NO(DIC) *poly-187* zurückzuführen ist (Abbildung 5.5). Sollte die stereogene Achse das die Konfiguration und Selektivität des erzielten Katalyseprodukts bestimmende Element sein, so könnte bei ungleicher Achsenkonfiguration trotz einheitlich helikalen Rückgrats keine Selektivität erwartet werden (vgl. lokale c_s -Symmetrie einer Monomereinheit für *poly-187*(ul), Abbildung 5.5).

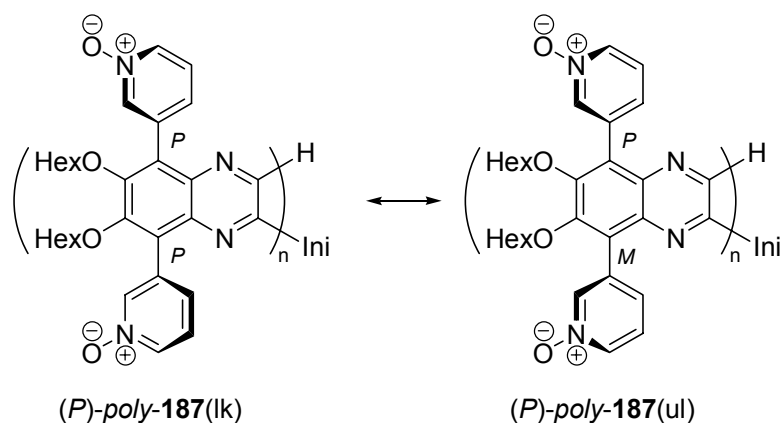


Abbildung 5.5: Unterschiedlich denkbare Achsenkonfigurationen in *poly-HexO,3Py-NO(DIC) poly-187*.

- Abgesehen von der Vielzahl durch geeignete Monomerfunktionalisierung zugänglicher Organokatalysen könnte auch das helikale Chinoxalin-Rückgrat direkt in eine Katalyse einbezogen werden. Johnston *et al.* setzten erfolgreich von Diaminocyclohexan abgeleitete protonierte Bischinoline **191** als chirale Brønsted-Säure in Henry-Reaktionen ein.^[151] Durch NMR-Titration konnte der pK_A -Wert auf 5.78 (DMSO) bestimmt werden.^[152] Dabei wurde ebenfalls beobachtet, dass das unsymmetrische Naphthyl-Chinolin-Derivat **192** zwar katalytisch Aktivität, jedoch keine Selektivität aufwies. Da Chinoxaline im Vergleich zu Chinolinen weniger basisch sind, sollten protonierte Chinoxaline stärkere Säuren sein, die helikale Anordnung der einzelnen Chinoxalin-Einheiten im Polymer könnte die Anordnung durch das zentrochirale Diaminocyclohexanfragment übernehmen (Abbildung 5.6).

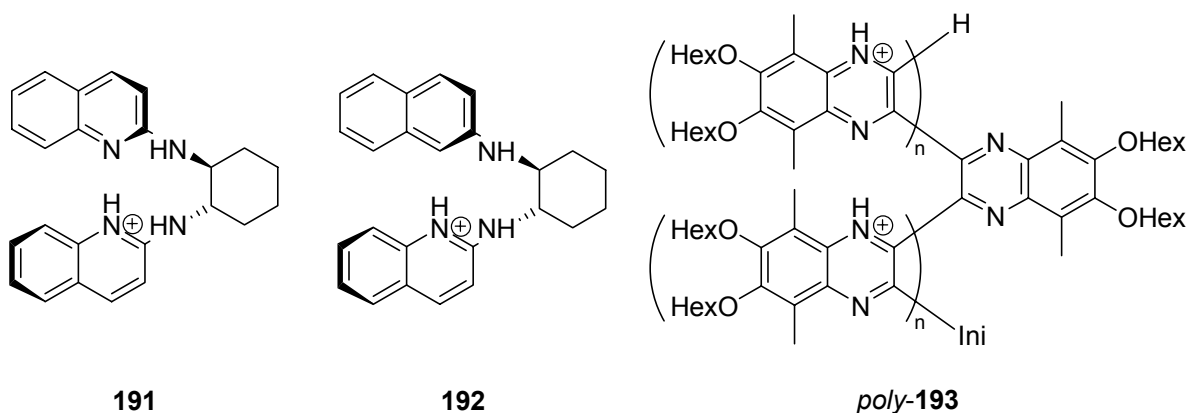
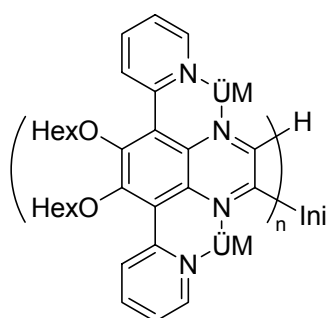


Abbildung 5.6: Von Johnston *et al.* als chirale Brønsted-Säure eingesetztes Bischinolin **191**, das katalytisch inaktive Derivat **192** und eine mögliche helikal chirale Polychinoxalin-Brønsted-Säure *poly-193*.

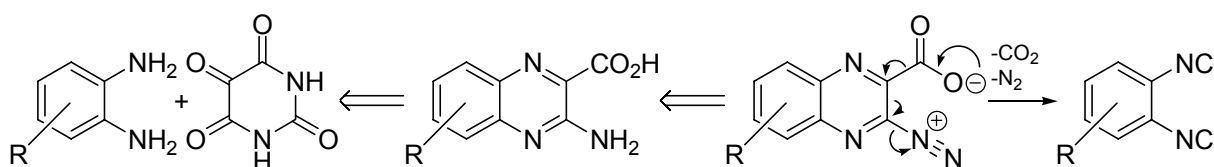
- Um helikal chirale Polychinoxaline auch als Liganden für Übergangsmetalle einsetzen zu können, wäre eine geeignete Substitution mit Donoratomen nötig. Eine Möglichkeit, die gleichzeitig auch eine intensive Wechselwirkung mit dem Rückgrat sichern würde, wäre die Verwendung eines 2-pyridylfunktionalisierten Monomers HexO,2Py(DIC) **194**. Die daraus erhaltenen *poly*-HexO,2Py(DIC) *poly*-**194** könnten als Chelat-Liganden Übergangsmetalle koordinieren und in unmittelbarer Umgebung der helikalen Überstruktur ihre katalytische Aktivität entfalten (Abbildung 5.7).



poly-**194**-Metallkomplex

Abbildung 5.7: Auf Basis von *poly*-HexO,2Py(DIC) *poly*-**194** denkbarer Komplex als stereoregulärer Mehrzentren-Metallkatalysator.

- Eine interessante Alternative zur etablierten Synthese-Route zu aromatischen Diisocyaniden könnte die Eliminierung von Diazoniumchinoxalincarboxylaten sein (Schema 5.7). Durch C-C-Bindungsspaltung könnten dabei Diisocyanide entstehen. Für die Pyrolyse von heterocyclischen Anhydriden wird solch eine Ringöffnung zu Isocyaniden diskutiert.^[153, 154] Die für die Synthese von Diazoniumchinoxalincarboxylaten benötigten Aminochinoxalincarbonsäuren könnten aus Alloxazinen zugänglich sein,^[155] die wiederum leicht aus Diaminen und Alloxan zugänglich sind.^[156]



Schema 5.7: Synthese von Diisocyaniden durch Eliminierung von leicht zugänglichen Diazoniumchinoxalincarboxylaten.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Kernresonanz-Spektroskopie (NMR): DRX 500, ARX 300 und AC 300 der Firma Bruker. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich in ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard. Wenn kein TMS zugesetzt war, wurde auf das Signal des eingesetzten Lösungsmittels kalibriert: CDCl_3 ($\delta[\text{CHCl}_3] = 7.26 \text{ ppm}$, $\delta[\text{CDCl}_3] = 77.16 \text{ ppm}$), DMSO-d_6 ($\delta[(\text{CD}_2\text{H})\text{SO}(\text{CD}_3)] = 2.50 \text{ ppm}$, $\delta[(\text{CD}_3)\text{SO}(\text{CD}_3)] = 39.52 \text{ ppm}$).^[157]

Die Feinstrukturen der Protonensignale werden mit "s" für Singulett, "d" für Dublett, "t" für Triplett, "q" für Quartett, "m" für Multiplett, "dd" für Doppeldublett usw. angegeben; "br" bezeichnet breite Signale. Die Lage der ^{13}C -Signale wurde den protonenbreitbandentkoppelten Spektren entnommen, die Zuordnung erfolgte aus 2D-Spektren (HSQC/HMBC). ^{15}N -Verschiebungen wurden ebenfalls durch ^1H - ^{15}N -HMBC-Spektren erhalten und referenzieren auf Nitromethan (0 ppm).

Messfrequenz und Lösungsmittel werden den Daten in Klammern vorangestellt; die Temperatur betrug bei allen Messungen 300 K, Ausnahmen sind ebenfalls in Klammern vorangestellt. Die Auswertung der 1D-Spektren erfolgte unter Zuhilfenahme der Software Nuts – NMR (Version 20001128, Acorn NMR), die 2D-Spektren wurden mit Hilfe der Software Topspin (Version 1.3 PL6, Bruker) ausgewertet.

Massenspektrometrie: ESI-MS-Spektren wurden aufgenommen an einem Esquire LC-Massenspektrometer der Firma Bruker-Franzen, EI-MS-Spektren an einem doppelt fokussierendem Sektorfeld-Massenspektrometer MAT 95 der Firma Finnigan.

IR-Spektren: Spektrometer vom Typ Paragon 1000 PC der Firma Perkin Elmer und Vector 22 der Firma Bruker. Die Proben wurden als KBr-Presslinge oder als Film mit Dichlormethan präpariert.

CD-Spektren wurden aufgenommen mit einem J-810 Spektrometer der Firma Jasco ausgerüstet mit einem PTC-423S/15 Peltierelement als Temperiereinheit. Die Messungen erfolgten in 1 cm oder 0.1 cm Küvetten. Die Umrechnung der Messwerte [mdeg] erfolgte in molare Elliptizitäten Θ nach der Formel:

$$\theta \left[\frac{\text{deg} \times \text{cm}^2}{\text{dmol}} \right] = \text{Messwert} [\text{mdeg}] \times \frac{\text{Molmasse}(\text{Monomer}) [\text{g} / \text{mol}]}{10 \times \text{Weglänge} [\text{cm}] \times \text{Konzentration} [\text{mg} / \text{mL}]}$$

Elementaranalysen wurden durchgeführt mit einem Vario EL der Firma Elementar.

Schmelzpunkte wurden bestimmt mit einem SG2000 der Firma HWS-Laboratoriumstechnik und sind unkorrigiert.

Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgelfertigplatten SilG/UV254 von Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Schichtdicke 0.25 mm. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung aufgenommen, zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht und dann mittels 1%iger wässriger Kaliumpermanganatlösung und Erhitzen mit einem Heißluftfön entwickelt. Durch Herauslösen des überschüssigen Kaliumpermanganates in einem Wasserbad wurden die Chromatogramme fixiert.

Flashsäulenchromatographie: Es wurden Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH verwendet. Die feste Phase bestand aus Kieselgel 60 (15-40 μm) der Firma Merck. Die Trennungen wurden bei einem Druck von 2-3 bar durchgeführt. Vor Beginn der Chromatographie wurde das Kieselgel mit Methanol, Ethylacetat und Petrolether gespült. Die gleiche Konditionierung wurde mit Kieselgel für das Filtrieren von Rohprodukten durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie (GPC): HPLC-Pumpe der Firma Jasco, zwei Säulen MZ-Gel Sdplus 10^3\AA und 10^5\AA der Firma MZ-Analysetechnik mit Ausschlussgrenzen von 70000 und 4000000 in einem Ofen (30°C), üblicherweise 1 mg Polymer in 1 mL THF (1 Tropfen Toluol pro 10 mL THF als interner Standard). Fluss 1.0 mL/min (Druck: 35-38 bar), UV975-Detektor der Firma Jasco bei 254 nm. Die Kalibrierung erfolgte gegen Polystyrolstandards der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG.

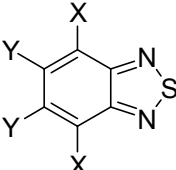
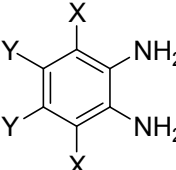
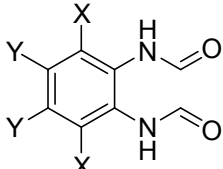
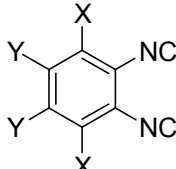
Wasserfreie Lösungsmittel: Diethylether, Benzol, Dioxan und THF wurden von Natrium/Benzophenon, Dichlormethan und Triethylamin von CaH_2 abdestilliert. Zum Entgasen der Lösungsmittel wurde die „Freeze-Pump-Thaw“-Technik angewandt.

Als **Schutzgas** kam Argon der Qualität 4.8 zum Einsatz, das zusätzlich über einen Kupfer(I)oxid-Katalysator, durch konzentrierte Schwefelsäure, Siccapent[®], Blaugel und KOH-Plätzchen geleitet wurde, um Reste an Sauerstoff und Wasser zu entfernen.

Mikrowellenunterstützte Polymerisationen wurden durchgeführt in einem InitiatorTM Mikrowellengerät der Firma BIOTAGE.

Die Laborjournalnummern sind den Versuchen zugeordnet (HM-###).

Die Zwischenstufen der Monomersynthesen und die Monomere sind systematisch abgekürzt, wie folgende Übersicht illustriert:

	Für Y=H: X(BTD) Für Y≠H: Y,X(BTD)		Für Y=H: X(PDA) Für Y≠H: Y,X(PDA)
	Für Y=H: X(PDA-CHO) Für Y≠H: Y,X(PDA-CHO)		Für Y=H: X(DIC) Für Y≠H: Y,X(DIC)

Folgende Substanzen wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert:

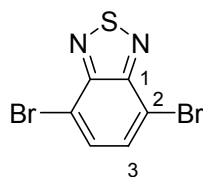
(*S,S*)-DPEN **44**^[158]; η^3 -Allyl- η^5 -Cyclopentadienyl-Palladium(II) **129**^[159]; Initiator **101**^[84]; *p*Tol(DIC) **92**^[77, 100]; *n*PrOCH₂,Me(DIC) **94**^[99]; lebendes Pentamer *penta-***92**^[84]; PEPPSITM-IPr **128**^[131]; Tris-3-pyridylboroxin **153**^[120]; Tris-*p*Tolylboroxin **176**^[120]; *p*Tolyl-triolboronat **178**^[136]; *p*Tolyltrifluoroborat **179**^[137]; Essigsäureameisensäureanhydrid **121**^[160]; Pd(dppf)Cl₂ **118**^[101, 102]; Dinitroveratrol **166**^[161]; Catecholdihexylether **169**^[124].

6.2 Monomersynthesen

6.2.1 3,6-Bis(*p*tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid *p*Tol(DIC) 92

6.2.1.1 3,6-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol Br(BTD) 117

In Anlehnung an die Literatur^[162] werden 85.8 g (630 mmol, 1 Äq.) 2,1,3-Benzothiadiazol **116** in 200 mL 48%iger wässriger HBr suspendiert und zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 90 Minuten werden zu der Mischung 97.2 mL (302 g, 1.89 mol, 3 Äq.) Brom zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird für weitere 2.5 Stunden erhitzt und anschließend abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 100 mL Wasser gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wird in einer Soxhlett-Apparatur mit einer Mischung von 3 L Ethanol und 0.5 L Aceton extrahiert, man erhält 128 g (434 mmol, 69%) Br(BTD) **117** als leicht bräunliche, feine Nadeln, deren analytische Daten der Literatur entsprechen.^[163] HM-SR-05



R_f: 0.48 (PE/EE 5/1).

Smp.: 170°C (Zersetzung)

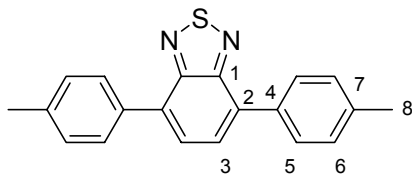
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.72 (s, 3-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 113.90 (2-C), 132.35 (3-C), 152.94 (1-C).

6.2.1.2 3,6-Bis(*p*tolyl)-2,1,3-benzothiadiazol *p*Tol(BTD) 119

Eine frisch bereitete Lösung von *p*Tolylmagnesiumbromid [aus 1.22 g (50 mmol, 2 Äq.) Magnesium und 8.55 g (50 mmol, 2 Äq.) *p*Bromtoluol] in 50 mL trockenem THF wird bei 0°C zu einer Lösung von 13.6 g (100 mmol, 4 Äq.) frisch getrocknetem Zinkchlorid in 40 mL trockenem THF gegeben. Die entstehende Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Minuten gerührt. Nun werden 7.35 g (25.5 mmol, 1 Äq.) Br(BTD) **117**, 2.62 g (10 mmol, 0.4 Äq.) Triphenylphosphan und 330 mg (2.5 mmol, 0.1 Äq.) wasserfreies Nickelchlorid zugegeben und die entstehende grüne Suspension für 24 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Zum Reaktionsgemisch werden 100 mL Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je

100 mL Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt aus Aceton umkristallisiert und ergibt 5.57 g (17.6 mmol, 69%) *p*Tol(BTD) **119**, dessen Daten mit der Literatur übereinstimmen. HM-JS-03



R_f : 0.74 (PE/EE 1/1).

Smp.: 152.5–158.0°C

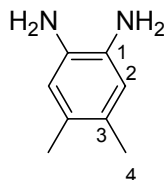
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.460 (s, 8- H_6), 7.335–7.400 (m, 6- H_4), 7.756 (s, 3- H_2), 7.839–7.897 (m, 5- H_4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.45 (8-C), 127.89 (3-C), 129.22 (5-C), 129.47 (6-C), 133.19 (2-C), 134.75 (4-C), 138.38 (7-C), 154.31 (1-C).

6.2.2 4,5-Bis(*n*propoxymethylen)-3,6-dimethyl-1,2-phenylendiisocyanid *n*PrOCH₂,Me(DIC) **94**

6.2.2.1 4,5-Dimethyl-1,2-phenyldiamin Me,H(PDA) **111**

Eine Suspension aus 8.3 g (50 mmol, 1 Äq.) 4,5-Dimethyl-2-nitroanilin **110** und 1.06 g (0.05 g/g, 0.5 mmol, 0.01 Äq.) Palladium auf Aktivkohle wird für 40 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre bei Normaldruck und Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt (7.1 g, 105%) wird aufgrund seiner Instabilität direkt in der nächsten Stufe eingesetzt. HM-299



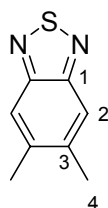
R_f : 0.29 (PE/EE/DMEA 1/1/0.01).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.12 (s, 4- H_6), 3.19 (s, br, (NH_2)₂), 6.52 (s, 2- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.90 (4-C), 118.58 (2-C), 127.86 (3-C), 132.39 (1-C).

6.2.2.2 5,6-Dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol Me,H(BTD) 109

In Anlehnung an die Literatur^[164] werden in 100 mL Benzol und 50 mL Triethylamin 7.1 g (~50 mmol, 1 Äq.) 4,5-Dimethyl-1,2-phenylendiamin **111** suspendiert. Unter Kühlung wird nun SO₂ (Qualität 3.8) bis zur Sättigung der Lösung eingeleitet und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird noch mal bis zur Sättigung SO₂ eingeleitet und anschließend für eine Stunde auf 50-60°C erhitzt. Die tiefrote Lösung wird abgekühlt, Wasser und Diethylether (je 100 mL) werden zugegeben und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit Diethylether (je ~100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels liefert 7.91 g (48 mmol, 92%) Me,H(BTD) **109**. HM-301



R_f: 0.68 (PE/EE/DMEA 1/1/0.01).

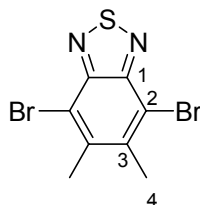
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.382 (s, 4-H₆), 7.666 (s, 2-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 20.83 (4-C), 119.79 (2-C), 140.51 (3-C), 154.30 (1-C).

EA (C ₈ H ₈ N ₂ S)	berechnet:	C 48.97	H 4.11	N 14.28
	gefunden:	C 49.05	H 4.07	N 14.09

6.2.2.3 4,7-Dibrom-5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol Me,Br(BTD) 108

In 240 mL Eisessig werden 6.48 g (39 mmol, 1 Äq.) Me,H(BTD) **109** gelöst und bei Raumtemperatur werden 12.1 mL (37.8 g, 236 mmol, 6 Äq.) Brom zugegeben und die Reaktionsmischung für 24 Stunden gerührt. Die orangene Suspension wird auf 250 mL kaltes Wasser gegossen und der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis dieser fast farblos ist. Der Feststoff wird im Vakuum getrocknet und ergibt 12.54 g (38 mmol, 98%) Me,Br(BTD) **108**. HM-311



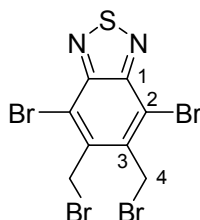
R_f : 0.58 (PE/EE 3/1).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.640 (s, 4- H_6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.93 (4-C), 114.53 (2-C), 140.43 (3-C), 151.93 (1-C).

6.2.2.4 4,7-Dibrom-5,6-bis(brommethylen)-2,1,3-benzothiadiazol $\text{BrCH}_2,\text{Br(BTD)}$ 107

In 350 mL Chloroform werden 15.98 g (50 mmol, 1 Äq.) Me,Br(BTD) 108 gelöst und zum Sieden erhitzt. Portionsweise werden über 72 Stunden insgesamt 58.3 g (330 mmol, 6.6 Äq.) *N*-Bromsuccinimid zugegeben bis die braune Farbe der Lösung nicht mehr verschwindet. Die Reaktionsmischung wird auf 300 mL Wasser gegossen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 200 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 200 mL Wasser und 200 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen und mit gesättigter NaCl -Lösung und über Na_2SO_4 getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels liefert 23.8 g Rohprodukt, durch umkristallisieren aus Toluol erhält man 23.5 g (49 mmol, 98%) $\text{BrCH}_2,\text{Br(BTD)}$ 107. HM-PV-06

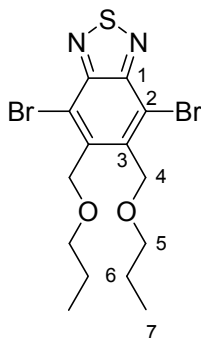


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 5.04 (s, 4- H_4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 29.6 (4-C), 117.6 (2-C), 137.9 (3-C), 152.6 (1-C).

6.2.2.5 4,7-Dibrom-5,6-bis(*n*propoxymethylen)-2,1,3-benzothiadiazol *n*PrOCH₂,Br(BTD) **106**

In 80 mL 1-Propanol werden 1.5 g (3.1 mmol, 1 Äq.) BrCH₂,Br(BTD) **107** suspendiert und für 72 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert 1.31 g (2.9 mmol, 96%) *n*PrOCH₂,Br(BTD) **106**. HM-PV-20

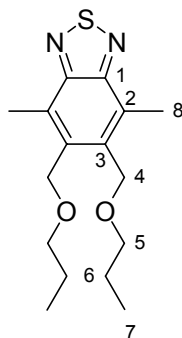


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.94 (t, 7-H₆), 1.64 (m, 6-H₄), 3.56 (t, 5-H₄), 5.02 (s, 4-H₄).

³J_{6,7} = 7.3 Hz, ³J_{5,6} = 6.5 Hz.

6.2.2.6 4,7-Dimethyl-5,6-bis(*n*propoxymethylen)-2,1,3-benzothiadiazol *n*PrOCH₂,Me(BTD) **105**

In Anlehnung an die Literatur^[104] werden in einem Kolben 6.95 g (16 mmol, 1 Äq.) *n*PrOCH₂,Br(BTD) **106**, 8.1 g (59 mmol, 3.6 Äq.) Kaliumcarbonat und 1.07 g (1.5 mmol, 0.1 Äq.) PEPPSITM-IPr **128** vorgelegt. Es werden 30 mL Dioxan und 12.65 g (50 Gew%, 50 mmol, 3.1 Äq.) Trimethylboroxin **127** in THF zugegeben und die Reaktionslösung wird für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt wird mit Diethylether über Kieselgel filtriert. Entfernen des Lösungsmittels liefert 4.63 g (15 mmol, 95%) *n*PrOCH₂,Me(BTD) **105**. HM-PV-28

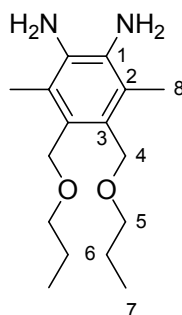


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.96 (t, 7-H₆), 1.66 (m, 6-H₄), 2.79 (s, 8-H₆), 3.55 (t, 5-H₄), 4.74 (s, 4-H₄).

³J_{6,7} = 7.4 Hz, ³J_{5,6} = 6.6 Hz.

6.2.2.7 3,6-Dimethyl-4,5-bis(*n*propoxymethylen)-1,2-phenylendiamin *n*PrOCH₂,Me(PDA) 104

In Anlehnung an die Literatur^[106] werden in 50 mL Ethanol 4.625 g (15 mmol, 1 Äq.) *n*PrOCH₂,Me(BTD) 105 vorgelegt, 1.7 g (45 mmol, 3 Äq.) NaBH₄ und 71 mg (0.3 mmol, 0.02 Äq.) CoCl₂ × 6 H₂O werden zugegeben und die Reaktionsmischung für einer Stunde zum Rückfluss erhitzt. Die schwarze Suspension wird über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit je 100 mL Wasser und Diethylether aufgenommen und die Phasen getrennt, die wässrige Phase wird zweimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über N₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 4.2 g (15 mmol, quant.) Rohprodukt, das direkt weiter umgesetzt wird. HM-PV-30



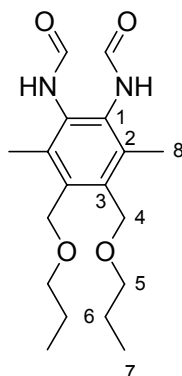
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.94 (t, 7-H₆), 1.63 (m, 6-H₄), 2.20 (s, 8-H₆), 3.388 (brs, (NH₂)₂), 3.48 (t, 5-H₄), 4.52 (s, 4-H₄).

³J_{6,7} = 7.5 Hz, ³J_{5,6} = 6.5 Hz.

6.2.2.8 *N,N'*-Bisformyl-3,6-dimethyl-4,5-bis(*n*propoxymethylen)-1,2-phenylendiamin *n*PrOCH₂,Me(PDA-CHO) 103

In Anlehnung an die Literatur^[81] werden 4.2 g (15 mmol, 1 Äq.) *n*PrOCH₂,Me(PDA) 104 in 50 mL trockenem Ether gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu der Lösung werden tropfenweise 4.74 g (53.9 mmol, 3.6 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid 121 zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Der

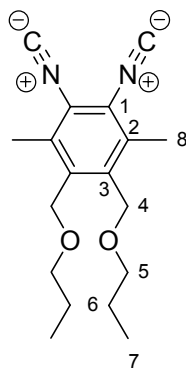
farblose Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet, man erhält 3.68 g (11 mmol, 73%) *n*PrOCH₂Me(PDA-CHO) **103**. HM-PV-31



¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 0.878 (t, 7-H₆), 1.53 (m, 6-H₄), 2.02 (brs), 2.07 (brs), 2.15 (brs), 2.17 (brs), 2.24 (brs), 2.26 (brs) (Σ 8-H₆), 3.44 (t, 5-H₄), 7.828 (brd), 8.19 (brd), 8.22 (brd) (Σ (CHO)₂), 9.10 (brd), 9.30 (brs), 9.63 (brs) (Σ (NH)₂).
³J_{6,7} = 7.4 Hz, ³J_{5,6} = 6.4 Hz.

6.2.2.9 4,5-Bis(*n*propoxymethylen)-3,6-dimethyl-1,2-phenylendiisocyanid *n*PrOCH₂Me(DIC) **94**

In Anlehnung an die Literatur werden 3.68 g (11 mmol, 1 Äq.) *n*PrOCH₂Me(PDA-CHO) **103** in 50 mL trockenem THF und 11.1 g (110 mmol, 10 Äq.) Triethylamin suspendiert und auf 0°C gekühlt. Vorsichtig werden 5.03 g (33 mmol, 3 Äq.) POCl₃ zugetropft und die entstehende gelbe Suspension für 3 Stunden bei 0°C gerührt. Nach Zugabe von 30 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mit ~250 mL Diethylether durch Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, man erhält 2.29 g (7.6 mmol, 70%) *n*PrOCH₂Me(DIC) **94**. HM-PV-32



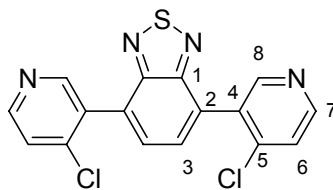
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.94 (t, 7- H_6), 1.63 (m, 6- H_4), 2.49 (s, 8- H_6), 3.49 (t, 5- H_4), 4.52 (s, 4- H_4).

$^3J_{6,7} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J_{5,6} = 6.5 \text{ Hz}$.

6.2.3 3,6-Bis(4'-dialkylamino-3'-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanide 4NR₂-3Py(DIC) 135

6.2.3.1 4,7-Bis(4'-chlor-3'-pyridyl)-2,1,3-benzothiadiazol 4Cl-3Py(BTD) 143

In Anlehnung an die Literatur^[165] werden 3 g (20 mmol, 4 Äq.) 4-Chlorpyridin Hydrochlorid in 40 mL trockenem THF suspendiert und auf -78°C gekühlt. Vorsichtig wird eine frisch zubereitete Lösung von 44 mmol (4.4 Äq.) Lithiumdiisopropylamid [aus 4.45 g (44 mmol, 4.4 Äq.) Diisopropylamin und 44 mmol $n\text{BuLi}$ bei 0°C] in 25 mL trockenem THF zugegeben und die entstehende orangene, trübe Lösung für 30 Minuten bei -78°C gerührt. Zu der Reaktionsmischung werden 12 g (88 mmol, 8.8 Äq.) frisch getrocknetes Zinkchlorid in 40 mL trockenem THF zugegeben und für 10 Minuten bei -78°C gerührt, anschließend auf 0°C erwärmt. Die rote Lösung wird für 15 Minuten bei 0°C und anschließend für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. 408 mg (0.5 mmol, 0.1 Äq.) $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ und 1.47 g (5 mmol, 1 Äq.) Br(BTD) werden zugegeben und die gelbe Reaktionsmischung für 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Mischung wird mit gesättigter NH_4Cl -Lösung versetzt, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether/THF-Mischungen extrahiert ($2 \times 100 \text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl -Lösung und über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt; das Rohprodukt über Flashsäulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat/DMEA 3/1/0.01 bis 1/2/0.01). Man erhält 983 mg (2.73 mmol, 55%) 4Cl-3Py(BTD) **143**. HM-082



R_f: 0.45 (PE/EE/DMEA 1/3/0.01).

Smp.: 177.5°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.553 (d, 6-H₂), 7.766 (s, 3-H₂), 8.623 (d, 7-H₂), 8.779 (s, 8-H₂).

³J_{6,7} = 5.4 Hz.

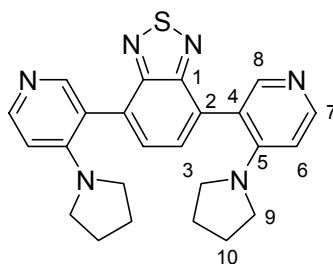
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 125.04 (6-C), 129.55 (2-C), 130.15 (3-C), 132.48 (4-C), 143.47 (5-C), 150.53 (7-C), 152.01 (8-C), 153.62 (1-C).

HRMS (C₁₆H₈N₄Cl₂S) berechnet: 357.9839

gefunden: 357.98606

6.2.3.2 4,7-Bis(4'-N-pyrrolidino-3'-pyridyl)-2,1,3-benzothiadiazol 3PPY(BTD) 145

In Anlehnung an die Literatur^[166] werden 2.48 g (6.9 mmol, 1 Äq.) 4Cl-3Py(BTD) 143 in 20 mL Pyrrolidin für 3 Tage zum Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit Wasser und Diethylether versetzt (je 50 mL), die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Flashsäulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat/DMEA 1/7/0.01 bis Ethylacetat/Dichlor-methan 1/3/0.01) und ergibt 2.24 g (5.2 mmol, 76%) 3PPY(BTD) 145. HM-106



R_f: 0.20 (PE/EE/DMEA 1/3/0.01).

Smp.: 235.0-237.0°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.70-1.75 (m, 10-H₈), 2.912 (brs, 9-H₈), 6.699 (d, 6-H₂), 7.585 (s, 3-H₂), 8.266 (s, 8-H₂), 8.296 (d, 7-H₂).

³J_{6,7} = 6.1 Hz.

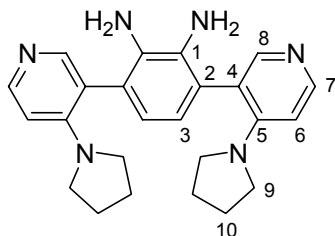
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 25.63 (10-C), 49.98 (9-C), 108.62 (6-C), 118.27 (4-C), 129.51 (3-C), 132.93 (2-C), 149.02 (7-C), 151.91 (8-C), 152.04 (5-C), 154.53 (1-C).

¹⁵N-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -47.5 (C=N-S), -112.4 (C=N-C), -294.7 (cyclo-C₄H₈N-Py).

HRMS (C₂₄H₂₄N₆S) berechnet: 428.1785
 gefunden: 428.17616

6.2.3.3 3,6-Bis(4'-N-pyrrolidino-3'-pyridyl)-1,2-phenyldiamin 3PPY(PDA) 146

In Anlehnung an die Literatur werden 641 mg (1.5 mmol, 1 Äq.) 3PPY(BTD) 145, gelöst in 10 mL trockenem THF vorsichtig zu einer Suspension von 284 mg (7.5 mmol, 5 Äq.) Lithiumaluminiumhydrid in 20 mL trockenem THF zugegeben und für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen werden vorsichtig einige mL Wasser zugegeben. Die entstehende Suspension wird zweimal mit je 50 mL Diethylether und 50 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 471 mg (1.17 mmol, 78%) 3PPY(PDA) 146 als gelbes Öl. HM-104



R_f: 0.11 (DCM/MeOH/NH₃ 90/10/1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.70-1.84 (m, 10-H₈), 3.036-3.142 (m, 9-H₈), 3.366 (brs, (NH₂)₂), 6.458 (s, 3-H₂), 6.659 (d, 6-H₂), 7.970 (s, 8-H₂), 8.156 (d, 7-H₂).

³J_{6,7} = 5.8 Hz.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 24.95 (10-C), 48.54 (9-C), 108.38 (6-C), 119.44 (3-C), 119.67 (4-C), 124.19 (2-C), 132.55 (1-C), 148.08 (7-C), 150.93 (5-C), 151.36 (8-C).

¹⁵N-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -104.5 (C=N-C), -295.9 (*cyclo*-C₄H₈N-Py).

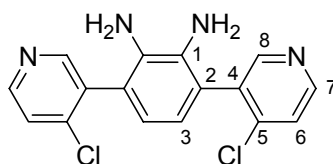
HRMS (C₂₄H₂₈N₆) berechnet: 400.2377

gefunden: 400.2397

6.2.4 3,6-Bis(4'-chlor-3'-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanid 4Cl-3Py(DIC) 152

6.2.4.1 3,6-Bis(4'-chlor-3'-pyridyl)-1,2-phenyldiamin 4Cl-3Py(PDA) 150

In Anlehnung an die Literatur^[106] werden 197 mg (0.55 mmol, 1 Äq.) 4Cl-3Py(BTD) **143** in 50 mL Ethanol und 2 mL THF gelöst. Zu der gelben Lösung werden 20 mg (0.08 mmol, 0.15 Äq.) CoCl₂ × 6 H₂O und 209 mg (5.53 mmol, 10 Äq.) NaBH₄ zugegeben und die schwarze Suspension für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zwischen Dichlormethan und Wasser verteilt (je 25 mL), die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird zweimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 193 mg (106%) 4Cl-3Py(PDA) **150** als gelbes Öl, das direkt in der nächsten Stufe eingesetzt wird. HM-165



R_f: 0.18 (PE/EE/DMEA 1/3/0.01).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.388 (brs, (NH₂)₂), 6.709 (s, 3-H₂), 7.489 (d, 6-H₂), 8.549 (d, 7-H₂), 8.606 (brs), 8.636 (brs) (Σ 8-H₂).

³J_{6,7} = 5.4 Hz.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 121.06 (3-C), 122.96 (1-C), 124.88 (6-C), 133.30 (2-C), 134.19, 134.25 (Σ 4-C), 144.02 (5-C), 149.92 (7-C), 152.32, 152.38 (Σ 8-C).

¹⁵N-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -71.4 (C=N-C), -332.6 ((NH₂)₂).

EI-MS (m/z): 330, 332, 334 (100%, M⁺)

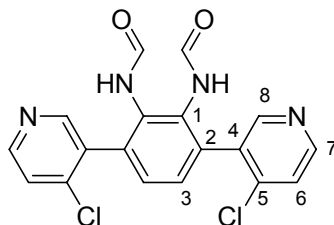
HRMS (C₁₆H₁₂N₄Cl₂)

berechnet: 330.0431

gefunden: 330.04393

6.2.4.2 *N,N'*-Bisformyl-3,6-bis(4'-chlor-3'-pyridyl)-1,2-phenylendiamin 4Cl-3Py(PDA-CHO) **151**

In Anlehnung an die Literatur^[81] werden 2.38 g (7.2 mmol, 1 Äq.) 4Cl-3Py(PDA) **150** in 20 mL trockenem Dichlormethan gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu der Lösung werden tropfenweise 2.15 mL (2.41 g, 27.3 mmol, 3.8 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid zugegeben und die Mischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedunstet, in 5 mL Dichlormethan aufgenommen und in 50 mL Diethylether eingetropft. Der dabei erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit der ersten Fraktion vereinigt und getrocknet und ergibt 1.19 g (3.0 mmol, 43%) 4Cl-3Py(PDA-CHO) **151** als weißen Festkörper. HM-177



R_f: 0.66 (DCM/MeOH/NH₃ 90/10/1).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.383-7.527 (m, 3-H₂), 7.610-8.022 (m, Σ (CHO)₂, 6-H₂), 8.414-8.676 (m, 7-H₂, 8-H₂), 9.193-9.861 (m, (NH)₂).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 123.31, 123.49, 124.41, 128.49, 128.89, 129.46, 129.53, 130.65, 131.50, 131.72, 132.30, 132.88, 133.10, 133.43, 133.52, 133.62, 134.03, 134.22, 134.46, 135.95, 137.21, 141.81, 148.42, 148.89, 149.72, 149.91, 150.22, 151.22, 151.34, 151.41, 151.98, 159.69, 160.05, 160.22, 163.61.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ = 3441 (m, σ(CONHR)), 1697 (s, σ(CO)) cm⁻¹.

ESI-MS (m/z): 409 (100%, [M+Na]⁺).

HRMS (C₁₈H₁₂N₄O₂Cl₂)

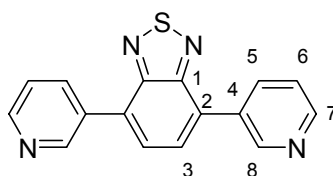
berechnet: 386.0329

gefunden: 386.0383

6.2.5 3,6-Bis(3'-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanid 3Py(DIC) 136

6.2.5.1 4,7-Bis(3'-pyridyl)-2,1,3-benzothiadiazol 3Py(BTD) 154

Zu einer Lösung von 2.65 g (9.0 mmol, 1 Äq.) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **117** in 50 mL Dioxan werden 12.45 g (90.0 mmol, 10 Äq.) K_2CO_3 in 50 mL Wasser gegeben. Anschließend werden 2.84 g (9.0 mmol, 3 Äq.) Tris(3-pyridyl)boroxin und 245 mg (0.36 mmol, 0.04 Äq.) PEPPSITM-IPr **128** zugegeben und die Lösung für 2 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird der braun-gelbe Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 2.61 g (9.0 mmol, quant.) 4,7-Bis(3-pyridyl)-2,1,3-benzothiadiazol **154** als leuchtend gelben Festkörper. ^[121]
HM-248



R_f : 0.10 (PE/EE/DMEA 1/3/0.01).

Smp.: 216.1-217.2°C.

¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.487 (ddd, 6-H₂), 7.858 (s, 3-H₂), 8.363 (ddd, 5-H₂), 8.707 (dd, 7-H₂), 9.163 (dd, 8-H₂).

³ $J_{5,6}$ = 8.0 Hz, ³ $J_{6,7}$ = 4.8 Hz, ⁴ $J_{5,8}$ = 2.3 Hz, ⁴ $J_{5,7}$ = 1.7 Hz, ⁵ $J_{6,8}$ = 0.8 Hz.

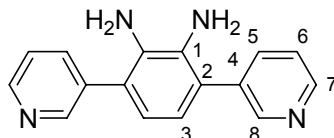
¹³C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 123.49 (6-C), 128.26 (3-C), 130.89 (2-C), 132.95 (4-C), 136.71 (5-C), 149.65 (7-C), 149.85 (8-C), 153.91 (1-C).

¹⁵N-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -50.4 (C=N-S), -67.6 (C=N-C).

6.2.5.2 3,6-Bis(3'-pyridyl)-1,2-phenylendiamin 3Py(PDA) 155

Zu 1.00 g (3.4 mmol, 1 Äq.) 4,7-Bis(3-pyridyl)-2,1,3-benzothiadiazol **154** gelöst in 35 mL Ethanol und 5 mL THF werden 82 mg (0.34 mmol, 0.1 Äq.) $CoCl_2 \times 6 H_2O$ und 652 mg (17.2 mmol, 5 Äq.) $NaBH_4$ gegeben. Die schwarze Suspension wird für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in Wasser/Dichlormethan aufgenommen (je 50 mL), die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na_2SO_4

getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene gelbe Rohprodukt ist rein genug, um direkt weiter eingesetzt zu werden [828 mg (3.1 mmol, 91 %)]. HM-481



R_f: 0.39 (DCM/MeOH/NH₃ 90/10/1).

Smp.: 121.1-128.5°C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.538 (brs, (NH₂)₂), 6.679 (s, 3-H₂), 7.310 (ddd, 6-H₂), 7.720 (ddd, 5-H₂), 8.5.34 (dd, 7-H₂), 8.662 (dd, 8-H₂).

³J_{5,6} = 7.8 Hz, ³J_{6,7} = 4.8 Hz, ⁴J_{5,8} = 2.3 Hz, ⁴J_{5,7} = 1.7 Hz, ⁵J_{6,8} = 0.8 Hz.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 121.21 (3-C), 123.71 (6-C), 125.29 (1-C), 132.73 (2-C), 135.27 (4-C), 136.61 (5-C), 148.72 (7-C), 150.17 (8-C).

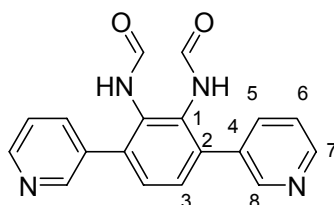
¹⁵N-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -67 (C=N-C), -333 (NH₂).

HRMS (C₁₆H₁₄N₄) berechnet: 262.1219

 gefunden: 262.1195

6.2.5.3 *N,N'*-Bisformyl-3,6-bis(3'-pyridyl)-1,2-phenyldiamin **3Py(PDA-CHO)** **156**

1.4 g (5.4 mmol, 1 Äq.) 3,6-Bis(3-pyridyl)-1,2-phenyldiamin **155** werden in 30 mL trockenem Dichlormethan gelöst und auf 0°C gekühlt. 1.6 mL (1.8 g, 20.5 mmol, 3.8 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid **121** werden tropfenweise mit Hilfe einer Spritze zugegeben und die resultierende farblose Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Ausfallen des Produkts wird durch Zugabe von Diethylether (~70 mL) vervollständigt, der Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Trocknen im Vakuum ergibt 1.2 g (3.8 mmol, 71 %) *N,N'*-Bisformyl-3,6-bis(3-pyridyl)-1,2-phenyldiamin **156** als farbloses Pulver. HM-254



R_f: 0.27 (DCM/MeOH/NH₃ 90/10/1).

Smp.: 143.5-145.7 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.453-7.542 (m, 3-H₂, 6-H₂), 7.771-8.034 (m, Σ (CHO)₂, 5-H₂), 8.562-8.666 (m, 7-H₂, 8-H₂), 9.255 (brd), 9.522 (brs), 9.829 (brs)(Σ (NH)₂).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 123.31, 123.45, 129.06, 129.76, 131.45, 131.58, 132.62, 133.94, 134.31, 134.54, 135.91, 135.97, 136.23, 136.69, 136.95, 137.34, 148.36, 148.44, 148.55, 148.88, 149.81, 160.23, 160.52, 164.33.

¹⁵N-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -65.5 (C=N-C).

HMRS (Fragment C₁₇H₁₂N₄, erzeugt durch Verlust von CO and H₂O aus C₁₈H₁₄N₄O₂)

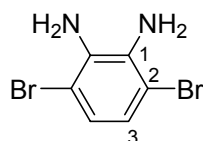
berechnet: 272.1063

gefunden: 272.1078

6.2.6 3,6-Dibrom-1,2-phenylendiisocyanid Br(DIC) 159

6.2.6.1 3,6-Dibrom-1,2-phenylendiamin Br(PDA) 157

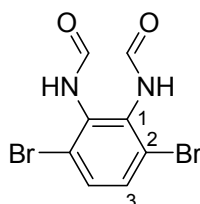
Zu einer Suspension von 2.94 g (10.0 mmol, 1 Äq.) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **117** in 100 mL Ethanol und 10 mL THF werden 237 mg (1.0 mmol, 0.1 Äq.) CoCl₂ × 6 H₂O und 1.13 g (10 mmol, 3 Äq.) NaBH₄ hinzugegeben. Die grüne Suspension wird für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt, wobei sich diese schwarz verfärbt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in Wasser/Dichlormethan aufgenommen (je 100 mL), die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene fast farblose Rohprodukt [2.54 g (9.5 mmol, 95%)] stimmt in seinen analytischen Daten mit der Literatur überein.^[163] HM-257



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.888 (brs, (NH₂)₂), 6.845 (s, 3-H₂).

6.2.6.2 *N,N'*-Bisformyl-3,6-dibrom-1,2-phenylendiamin Br(PDA-CHO) 158

3.06 g (11.5 mmol, 1 Äq.) 3,6-Dibrom-1,2-phenylendiamin **157** werden in 25 mL trockenem Dichlormethan gelöst und auf 0°C gekühlt. 3.43 mL (3.85 g, 43.7 mmol, 3.8 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid **121** werden tropfenweise mit Hilfe einer Spritze zugegeben und die resultierende farblose Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 3.17 g (9.86 mmol, 85 %) farbloses Produkt. Ist der Niederschlag sehr fein, wird alternativ Diethylether zu der Reaktionsmischung zugegeben und der Niederschlag abzentrifugiert. HM-214



R_f: 0.44 (DCM/MeOH/NH₃ 90/10/1).

Smp.: 216.5°C (Zersetzung).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7.608 (brs, 3-H₂), 7.980 (brd), 8.202 (brs), 8.249 (brs) (Σ (CHO)₂), 9.608 (brd), 9.816 (brs), 10.089 (brs) (Σ (NH)₂).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 121.40, 122.04 (2-C), 132.11, 132.60 (3-C), 134.19, 134.16, 135.22 (1-C), 159.63, 159.80, 164.05 (CHO).

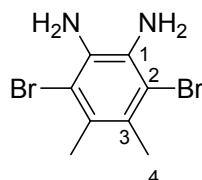
EA (C ₈ H ₆ Br ₂ N ₂ O ₂)	berechnet:	C 29.84	H 1.88	N 8.70
	gefunden:	C 29.85	H 1.91	N 8.77

6.2.7 3,6-Dibrom-4,5-dimethyl-1,2-phenylendiisocyanid Me,Br(DIC) 160

6.2.7.1 3,6-Dibrom-4,5-dimethyl-1,2-phenylendiamin Me,Br(PDA) 161

Zu einer Suspension von 5.00 g (15.5 mmol, 1 Äq.) 4,7-Dibrom-5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol **108** in 100 mL Ethanol werden 74 mg (0.3 mmol, 0.02 Äq.) CoCl₂ × 6 H₂O und 1.76 g (46.5 mmol, 3 Äq.) NaBH₄ gegeben. Die grüne Suspension wird für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt wobei sich diese schwarz verfärbt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in Wasser/Dichlormethan

aufgenommen (je 100 mL), die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält 4.18 g (14.2 mmol, 91 %) Produkt als fast farblose Nadeln. HM-313



R_f: 0.62 (PE/EE/DMEA 1/3/0.01).

Smp.: 138.6 – 139.5°C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.390 (s, 4-H₆), 3.833 (brs, (NH₂)₂).

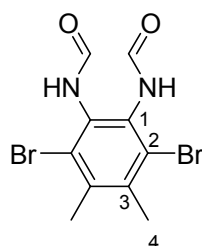
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 21.09 (4-C), 114.03 (2-C), 127.27 (3-C) 131.54 (1-C).

EI-MS (m/z): 296, 294, 292 (100%, M⁺), 215, 213 (50%, [M-Br]⁺).

HRMS (C ₈ H ₁₀ N ₂ Br ₂)	berechnet:	291.9211
	gefunden:	291.9208

6.2.7.2 *N,N'*-Bisformyl-3,6-dibrom-4,5-dimethyl-1,2-phenyldiamin Me,Br(PDA-CHO) **162**

749 mg (2.64 mmol, 1 Äq.) 3,6-Dibrom-4,5-dimethyl-1,2-phenyldiamin **161** werden in 12 mL trockenem Dichlormethan gelöst und auf 0°C gekühlt. 0.76 mL (852 mg, 9.7 mmol, 3.8 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid **121** werden tropfenweise mit Hilfe einer Spritze zugegeben und die resultierende farblose Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Der farblose Niederschlag wird nach Zugabe von 10 mL Diethylether abfiltriert, mit kaltem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 620 mg (1.77 mmol, 69 %) farbloses Produkt. HM-288



R_f: 0.64 (DCM/MeOH/NH₃ 90/10/1).

Smp.: 234.5-234.2°C (Zersetzung).

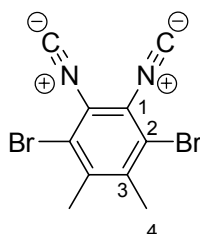
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 2.480 (brs, 4-H₆) 7.880 (brd), 7.967 (brs), 8.170 (brs), 8.220 (brs)(Σ (CHO)₂), 9.472 (brd), 9.703 (brs), 9.999 (brs)(Σ (NH)₂).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 21.74, 21.88 (4-C), 124.51, 125.02, 125.09 (2-C), 131.80, 132.69 (3-C), 136.77, 136.95, 137.346 (1-C), 159.64, 159.82, 164.12 (CHO).

EA (C ₁₀ H ₁₀ Br ₂ N ₂ O ₂)	berechnet:	C 34.32	H 2.88	N 8.00
	gefunden:	C 34.40	H 2.95	N 7.95

6.2.7.3 3,6-Dibrom-4,5-dimethyl-1,2-phenylendiisocyanid Me,Br(DIC) 160

620 mg (1.77 mmol, 1 Äq.) Bisformamid **162** werden in 20 mL trockenem THF und 2.5 mL (1.79 g, 17 mmol, 10 Äq.) Triethylamin suspendiert und auf -10°C gekühlt. Zu der farblosen Suspension werden 0.486 mL (814 mg, 5.34 mmol, 3 Äq.) POCl₃ tropfenweise zugegeben und die Reaktionslösung wird für 30 Minuten bei -10°C gerührt, 20 mL wässrige NaHCO₃-Lösung werden zugegeben. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird über Filtration über Kieselgel gereinigt, Laufmittel ist Petrolether/Ethylacetat (2/1). Entfernen des Lösungsmittels ergibt 376 mg (1.19 mmol, 67%) instabiles Diisocyanid **160** als gelbes Öl. HM-290



R_f: 0.25 (PE/E 3/1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.572 (s, 4-H₆).

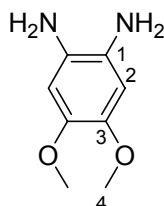
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 22.56 (4-C), 121.92 (2-C), 125.63 (1-C), 140.57 (3-C), 176.06 (NC).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ = 2114 (s, σ(NC)) cm⁻¹.

6.2.8 3,6-Dibrom-4,5-dimethoxy-1,2-phenylendiisocyanid MeO,Br(DIC) 163

6.2.8.1 3,6-Dibrom-4,5-dimethoxy-1,2-phenylendiamin MeO,H(PDA) 194

In Anlehnung an die Literatur^[167] werden 11.4 g (50 mmol, 1 Äq.) Dinitroveratrol **166** und 1.064 g (5 Gew.%, 0.5 mmol, 0.01 Äq.) Palladium auf Kohle in 100 mL Ethanol suspendiert und für 63 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Die schwarze Suspension wird über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt (7.25 g, 43 mmol, 86%) entspricht in seinen analytischen Daten der Literatur.^[167] HM-300



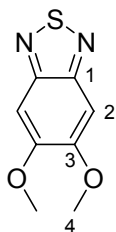
R_f: 0.10 (PE/EE/DMEA 1/1/0.01).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.261 (brs, (NH₂)₂), 3.728 (s, 4-H₆), 6.320 (s, 2-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 56.67 (4-C), 103.81 (2-C), 127.76 (1-C), 142.97 (3-C).

6.2.8.2 5,6-Dimethoxy-2,1,3-benzothiadiazol MeO,H(BTD) 195

In Anlehnung an die Literatur^[164] werden 7.25 g (43 mmol, 1 Äq.) MeO,H(PDA) **194** in 100 mL Benzol und 50 mL Triethylamin gelöst und mit einem Eisbad gekühlt. Die Reaktionsmischung wird nun mit SO₂ (Qualität 3.8) gesättigt, wobei sich die Reaktionsmischung stark erwärmt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung nochmals mit SO₂ gesättigt und anschließend für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Zu der abgekühlten Reaktionsmischung werden je 100 mL Diethylether und Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt (7.12 g, 36 mmol, 84%) ist sauber genug für die nächste Stufe, kann aber aus DCM umkristallisiert werden und ergibt MeO,H(BTD) **195** als feine, weiße Nadeln. HM-304



R_f: 0.22 (PE/EE 3/1).

Smp.: 157.5-159.0°C

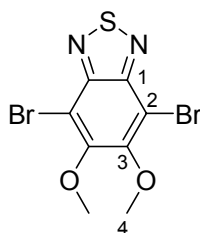
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.957 (s, 4-H₆), 7.122 (s, 2-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 56.37 (4-C), 98.01 (2-C), 151.32 (1-C), 154.30 (3-C).

EA (C ₈ H ₈ N ₂ O ₂ S)	berechnet:	C 48.97	H 4.11	N 14.28
	gefunden:	C 49.05	H 4.078	N 14.09

6.2.8.3 4,7-Dibrom-5,6-dimethoxy-2,1,3-benzothiadiazol MeO,Br(BTD) 167

In Anlehnung an die Literatur^[6] werden 3.93 g (20 mmol, 1 Äq.) MeO,H(BTD) **195** in 160 mL Eisessig gelöst. Zu der Lösung werden vorsichtig 6.1 mL (19.2 g, 120 mmol, 6 Äq.) Brom zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 200 mL Wasser gegossen, der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert und ergibt 3.53 g (9.9 mmol, 50%) MeO,Br(BTD) **167** als leicht orangene Nadeln. HM-312



R_f: 0.56 (PE/EE 3/1).

Smp.: 116.0-117.5°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.034 (s, 4-H₆).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 61.73 (4-C), 106.24 (2-C), 150.4 (3-C), 154.9 (1-C).

EA (C ₈ H ₈ N ₂ O ₂ S)	berechnet:	C 27.14	H 1.71	N 7.91
	gefunden:	C 27.12	H 1.786	N 7.716

6.2.9 4,5-Bis(*n*hexyloxy)-3,6-dibrom-1,2-phenylendiisocyanid HexO,Br(DIC) 164

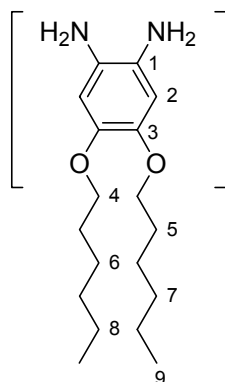
6.2.9.1 1,2-Bis(*n*hexyloxy)-4,5-dinitrobenzol 170

Unter mechanischem Rühren werden 111.49 g (400 mmol, 1 Äq.) 1,2-Bis(*n*hexyloxy)-benzol **169** langsam zu 450 mL gekühlter Salpetersäure (65%) getropft, wobei die Temperatur unter 50°C, bevorzugt unter 20°C gehalten wird.^[161] Die Bildung eines gelben Feststoffes kann beobachtet werden. Nach vollendeter Zugabe wird für 2 Stunden auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen auf 40°C wird die Reaktionsmischung auf 2 L Eiswasser gegossen, der gelbe Niederschlag wird filtriert und mit 500 mL Wasser gewaschen. Das feuchte Rohprodukt wird in 1.5 L wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung suspendiert und über Nacht gerührt. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Die erste Kristallisation liefert 94.95 g (257.7 mmol, 64 %) 1,2-Bis(*n*hexyloxy)-4,5-dinitrobenzol **170** (gelbe Plättchen), deren physikalische Daten mit der Literatur übereinstimmen.^[124] HM-337

6.2.9.2 5,6-Bis(*n*hexyloxy)-2,1,3-benzothiadiazol HexO,H(BTD) 172

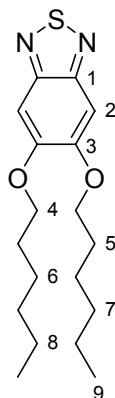
Reduktion

36.84 g (100 mmol, 1 Äq.) 1,2-Bis(*n*hexyloxy)-4,5-dinitrobenzol **170** werden unter Rühren in 1.2 L Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 140 mL konz. HCl und teilweisem Wiederausfallen des Edukts werden 94.97 g (800 mmol, 8 Äq.) Zinnstaub zugegeben (Zinngranalien können mit verminderter Ausbeute ebenfalls benutzt werden) und die graue Suspension wird zum Rückfluss erhitzt, wobei sich eine rote Lösung mit wenig festem, ungelöstem Zinn bildet. Nach 30 Minuten wird die Lösung abgekühlt, überschüssiges Zinn wird abfiltriert. Das gelbe Filtrat wird bei 50°C unter vermindertem Druck eingeeengt, ein gelber Feststoff fällt aus. Der Feststoff wird abfiltriert und zweimal mit je ~250 mL 2N HCl und einmal mit ~250 mL Wasser gewaschen. Trocknen ergibt 42.11 g rohes 1,2-Bis(*n*hexyloxy)-1,2-phenylenediamin HexO,H(PDA) **171** (85-110%, Mischung des Hydrochlorids und des Sn(II)-komplexes nach dem ESI-Massenspektrum (Signale bei 309.5 [M+H]⁺ und 463.2 [M+SnCl]⁺ mit Isotopen-Muster).^[126] HM-410



Heterocyclisierung

42.11 g rohes Diamin (Mischung aus Hydrochlorid und Zinn(II)-Komplex) werden in einer zweiphasigen Mischung aus 80 mL Benzol und 100 mL 15%iger wässriger KOH für 20 Minuten gerührt. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung getrocknet, eine tief-lila Färbung der Reaktionslösung stammt aus teilweise zersetztem Diamin, kann aber eingesetzt werden. Die getrocknete, organische Phase wird in einen 500 mL Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und einer Gaseinleitungs-lanze überführt und auf insgesamt 100 mL Benzol aufgefüllt. 50 mL NEt_3 werden hinzugegeben und die Mischung wird mit einem Eisbad gekühlt. SO_2 (Reinheit 3.8) wird durch die Lösung geleitet, wobei sich diese dunkel verfärbt und erwärmt. Die Zugabegeschwindigkeit wird so eingestellt, dass die innere Temperatur 50°C nicht übersteigt. Nachdem die Lösung mit SO_2 gesättigt ist, wird die Gaseinleitung entfernt und die Mischung für eine Stunde auf $50\text{-}70^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 100 mL Diethylether zugegeben und die organische Phase dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wird entfernt und man erhält 28.86 g (85.7 mmol, 86 % für zwei Stufen) 5,6-Bis(*n*hexyloxy)-2,1,3-benzothiadiazol HexO,H(BTD) **172** als fast farblosen Festkörper.^[164] HM-411



R_f : 0.39 (PE/EE 9/1).

Smp.: 102.3-102.6 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.883-0.931 (m, 9- H_6), 1.292-1.434 (m, 7- H_4 , 8- H_4), 1.442-1.578 (m, 6- H_4), 1.849-1.942 (m, 5- H_4), 4.078 (t, 4- H_4), 7.115 (s, 2- H_2).

$^3J_{4,5} = 6.5$ Hz.

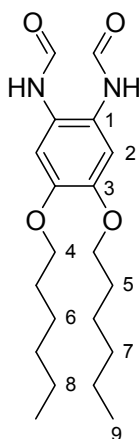
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.10 (9-C), 22.69 (8-C), 25.81 (6-C), 28.83 (5-C), 31.63 (7-C), 69.24 (4-C), 98.53 (2-C), 151.50 (1-C), 154.26 (3-C).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -63.7 (C=N-S).

EA ($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$)	berechnet:	C 64.25	H 8.39	N 8.33
	gefunden:	C 64.14	H 8.17	N 8.31

6.2.9.3 *N,N'*-Bisformyl-4,5-bis(*n*hexyloxy)-1,2-phenyldiamin HexO,H(PDA-CHO) **182**

2.0 g rohes Diamin (Mischung aus Hydrochlorid und Zinn(II)-Komplex, 5.244 mmol bezogen auf Hydrochlorid) werden in einer zweiphasigen Mischung aus 40 mL Diethylether und 50 mL 15%iger wässriger KOH für 20 Minuten gerührt. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung getrocknet, eine tief-lila Färbung der Reaktionslösung stammt aus teilweise zersetztem Diamin, kann aber eingesetzt werden. Die organische Phase wird auf 0°C gekühlt und mit einer Spritze werden 1.755 g (1.567 mL, 19.93 mmol, 3.8 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid **121** langsam zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 40 mL Diethylether gewaschen und erneut abzentrifugiert. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 1.37 g (3.76 mmol, 72%) des Formamids **182** als farblosen Feststoff. HM-386



Smp.: 124.2-124.8°C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.848-0.895 (m, 9-H₆), 1.240-1.357 (m, 7-H₄, 8-H₄), 1.373-1.469 (m, 6-H₄), 1.641-1.731 (m, 5-H₄), 3.874-3.978 (m, 4-H₄), 6.921 (brs), 6.943 (brs), 7.272 (brs), 7.311 (brs) (Σ 2-H₂), 8.148 (brs), 8.215 (brs), 8.292 (brd), 8.311 (brd) (Σ (CHO)₂), 9.157 (brd), 9.373 (brs), 9.435 (brs), 9.677 (brs) (Σ (NH)₂).

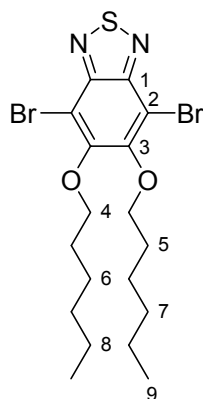
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.81 (9-C), 22.08 (8-C), 25.18 (6-C), 28.72 (5-C), 30.97 (7-C), 68.80, 68.90 (4-C), 109.96, 110.24, 110.41 (2-C), 122.52, 122.59, 123.12 (1-C), 145.62, 146.10, 146.20, 146.70 (3-C), 159.98, 160.07, 163.57, 163.73 (NCHO).

EA (C ₁₈ H ₂₆ Br ₂ N ₂ O ₂ S)	berechnet:	C 65.91	H 8.85	N 7.69
	gefunden:	C 65.62	H 8.739	N 7.654

6.2.9.4 5,6-Bis(*n*hexyloxy)-4,7-dibrom-2,1,3-benzothiadiazol HexO,Br(BTD) 173

Zu einer warmen Lösung (35°C) von 28.86 g (85.7 mmol, 1 Äq.) 5,6-Bis(*n*hexyloxy)-2,1,3-benzothiadiazol **172** in 500 mL Eisessig werden 22 mL (68.634 g, 428.85 mmol, 5 Äq.) Brom zugegeben. Die braune Reaktionslösung wird für zwei Stunden gerührt, und abgekühlt. 500 mL Wasser und ausreichend gesättigte wässrige Na₂SO₃-Lösung werden zugegeben, um überschüssiges Brom umzusetzen. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das feuchte Rohprodukt wird in 100 mL Diethylether gelöst, die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird

durch Filtration über Kieselgel gereinigt (Laufmittel Petrolether, etwa 3 L). Entfernen des Lösungsmittels ergibt 27.34 g (55.3 mmol, 65%) 5,6-Bis(*n*hexyloxy)-4,7-dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **173** als farblosen Festkörper. Spülen des Kieselgels mit Petrolether/Diethylether (50/1, 1 L) ergibt weitere 5.77 g leicht verunreinigtes Produkt. HM-412



R_f : 0.60 (PE/EE 9/1).

Smp.: 35.3-36.0°C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.889-0.936 (m, 9- H_6), 1.298-1.410 (m, 7- H_4 , 8- H_4), 1.484-1.583 (m, 6- H_4), 1.827-1.922 (m, 5- H_4), 4.154 (t, 4- H_4).

$^3J_{4,5} = 6.7$ Hz.

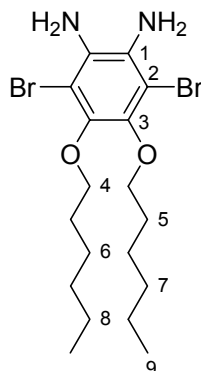
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.17 (9-C), 22.74 (8-C), 25.77 (6-C), 30.36 (5-C), 31.73 (7-C), 75.28 (4-C), 106.38 (2-C), 150.49 (1-C), 154.63 (3-C).

EA ($\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$)	berechnet:	C 43.74	H 5.30	N 5.67
	gefunden:	C 43.87	H 5.38	N 5.55

6.2.9.5 4,5-Bis(*n*hexyloxy)-3,6-dibrom-1,2-phenylendiamin HexO,Br(PDA) **174**

2.00 g (4.04 mmol, 1 Äq.) 5,6-Bis(*n*hexyloxy)-4,7-dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **173** werden in 40 mL Ethanol und 4 mL THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu der farblosen Suspension werden 2.296 g (60.69 mmol, 15 Äq.) NaBH_4 zugegeben und die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Festkörper in Wasser und Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl -Lösung und über Na_2SO_4 getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt 1.86 g (77% Reinheit, 3.075 mmol, 76%) rohes 4,5-Bis(*n*hexyloxy)-3,6-dibrom-

1,2-phenyldiamin **174**. Die Verunreinigung besteht aus nicht umgesetztem Edukt, das durch Chromatographie über Kieselgel entfernt werden kann oder aus der Mutterlauge des nächsten Syntheseschritts. HM-450



R_f: 0.36 (PE/EE/DMEA 5/1/0.01).

Smp.: 41.7-44.5°C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.888-0.916 (m, 9-H₆), 1.302-1.372 (m, 7-H₄, 8-H₄), 1.448-1.508 (m, 6-H₄), 1.750-1.808 (m, 5-H₄), 3.802 (brs, (NH₂)₂), 3.936 (t, 4-H₄).

³J_{4,5} = 6.7 Hz.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.20 (9-C), 22.77 (8-C), 25.90 (6-C), 30.29 (5-C), 31.82 (7-C), 74.27 (4-C), 106.62 (2-C), 129.95 (1-C), 143.12 (3-C).

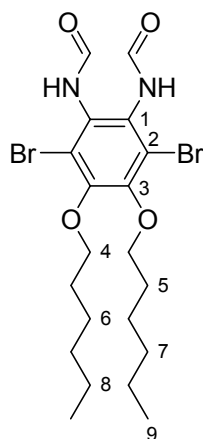
HRMS (C₁₈H₃₀Br₂N₂O₂) berechnet: 464.0674

gefunden: 464.0685

6.2.9.6 *N,N'*-Bisformyl-4,5-bis(*n*hexyloxy)-3,6-dibrom-1,2-phenyldiamin HexO,Br(PDA-CHO) **175**

1.9 g (73% Reinheit, 2.99 mmol, 1 Äq.) rohes 4,5-Bis(*n*hexyloxy)-3,6-dibrom-1,2-phenyldiamin **174** werden in 5 mL trockenem Diethylether gelöst und auf 0°C gekühlt. Mit einer Spritze werden 1.0 g (0.892 mL, 11.13 mmol, 3.8 Äq.) Essigsäure-ameisensäureanhydrid **121** langsam zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Der Niederschlag wird in Diethylether und THF (je 10 mL) aufgenommen, die organische Phase mit wässriger gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Niederschlag mit

Diethylether gewaschen und man erhält 1.14 g (2.19 mmol, 74%) des Formamids **175** als farblosen Feststoff. HM-425



R_f: 0.67 (DCM/MeOH/NH₃ 90/10/1).

Smp.: 177.1-180.5°C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.860-0.907 (m, 9-H₆), 1.258-1.378 (m, 7-H₄, 8-H₄), 1.424-1.522 (m, 6-H₄), 1.711-1.804 (m, 5-H₄), 3.957-4.009 (m, 4-H₄), 7.911 (brd), 8.181 (brs), 8.227 (brs)(Σ (CHO)₂), 9.449 (brd), 9.669 (brs), 9.962 (brs)(Σ (NH)₂).

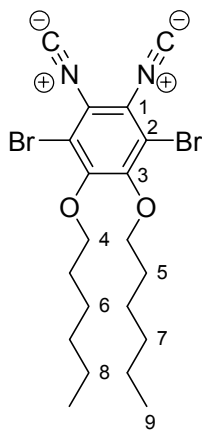
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.86 (9-C), 22.02 (8-C), 25.11 (6-C), 29.55, 31.00, 73.64 (br, 9-C), 117.89, 130.31, 131.22, 149.32, 159.60, 164.18.

EA (C ₂₀ H ₃₀ Br ₂ N ₂ O ₄)	berechnet:	C 45.99	H 5.79	N 5.36
	gefunden:	C 46.08	H 5.72	N 5.31

6.2.9.7 4,5-Bis(*n*hexyloxy)-3,6-dibrom-1,2-phenylendiisocyanid HexO,Br(DIC) **164**

2.62 g (5.02 mmol, 1 Äq.) *N,N'*-Bisformyl-4,5-bis(*n*hexyloxy)-3,6-dibrom-1,2-phenyldiamin **175** werden in 60 mL trockenem THF suspendiert, 7 mL (5.08 g, 50.2 mmol, 10 Äq.) Triethylamin werden zugegeben und auf -10°C gekühlt. 1.3 mL (2.31 g, 15.0 mmol, 3 Äq.) POCl₃ werden zugetropft und die Reaktionsmischung für 15 Minuten gerührt. Nach Zugabe von 50 mL wässriger NaHCO₃ Lösung und wenig Wasser um die ausfallenden Salze zu lösen werden die Phasen getrennt, die wässrige Phase zweimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 80 mL

Petrolether/Diethylether (40/1) aufgenommen und über Kieselgel filtriert, welches mit 120 mL desselben Laufmittels gewaschen wird. Entfernen des Lösungsmittels ergibt 1.85 g (3.80 mmol, 76%) 4,5-Bis(*n*hexyloxy)-3,6-dibrom-1,2-phenylendiisocyanid **164** als fast farblosen Festkörper. HM-436



R_f : 0.58 (PE/EE 5/1).

Smp.: 38-39°C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.894-0.923 (m, 9- H_6), 1.310-1.368 (m, 7- H_4 , 8- H_4), 1.451-1.511 (m, 6- H_4), 1.777-1.834 (m, 5- H_4), 4.051 (t, 4- H_4).

$^3J_{4,5} = 6.7$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.15 (9-C), 22.69 (8-C), 25.65 (6-C), 30.14 (5-C), 31.62 (7-C), 75.16 (4-C), 116.79 (2-C), 122.25 (1-C), 152.47 (3-C), 176.07 (NC).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 2124$ (s, $\sigma(\text{NC})$) cm^{-1} .

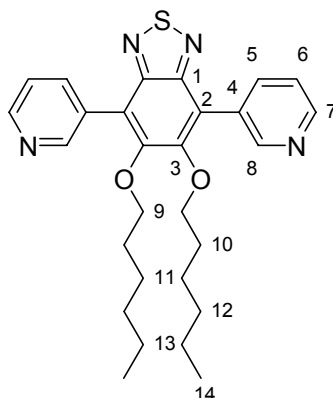
HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$) berechnet: 484.0361
 gefunden: 484.0387

6.2.10 4,5-Bis(*n*hexyloxy)-3,6-bis(3'-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanid HexO,3-Py(DIC) **183**

6.2.10.1 5,6-Bis(*n*hexyloxy)-4,7-bis(3'-pyridyl)-2,1,3-benzothiadiazol HexO,3Py(BTD) **184**

Zu einer Lösung von 4.94 g (10 mmol, 1 Äq.) 5,6-Bis(*n*-hexyloxy)-4,7-dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **173** in 50 mL THF und 50 mL Wasser werden 13.82 g (100 mmol, 10 Äq.) K_2CO_3 , 6.72 g (21.3 mmol, 2.1 Äq.) Tris(3-pyridyl)boroxin und 680 mg (1 mmol, 0.1 Äq.) PEPPSITM-IPr **128** zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 40

Stunden zum Rückfluss erhitzt, wobei sich diese von gelb nach braun verfärbt. Nach Abkühlen werden je 100 mL Wasser und Diethylether zugegeben. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase weitere zwei Mal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch Flashsäulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Petrolether/Diethylether/ DMEA 1/1/0.01 bis 1/3/0.01) und ergibt 4.35 g (8.87 mmol, 89%) 5,6-Bis(*n*hexyloxy)-4,7-bis(3-pyridyl)-2,1,3-benzothiadiazol **184**. HM-480



R_f: 0.81 (DCM/MeOH/NH₃ 90/10/1).

Smp.: 68.8-70.0°C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.798-0.845 (m, 14-H₆), 1.069-1.268 (m, 11-H₄, 12-H₄, 13-H₄), 1.478-1.590 (m, 10-H₄), 3.914 (t, 9-H₄), 7.442 (ddd, 6-H₂), 8.078 (ddd, 5-H₂), 8.656 (dd, 7-H₂), 8.974 (dd, 8-H₂).

³J_{9,10} = 6.5 Hz, ³J_{5,6} = 7.9 Hz, ³J_{6,7} = 4.9 Hz, ⁴J_{5,8} = 2.2 Hz, ⁴J_{5,7} = 1.7 Hz, ⁵J_{6,8} = 0.9 Hz.

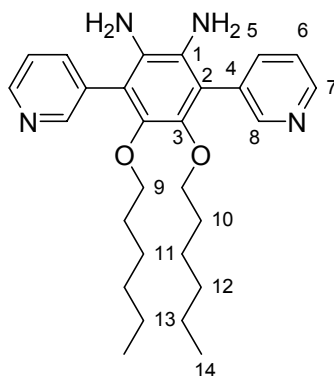
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.04 (14-C), 22.57 (13-C), 25.57 (11-C), 30.11 (10-C), 31.48 (12-C), 75.02 (9-C), 122.03 (2-C), 122.99 (6-C), 129.72 (4-C), 138.14 (5-C), 149.04 (7-C), 151.46 (8-C), 151.82 (1-C), 153.53 (3-C).

EA (C ₂₈ H ₃₄ N ₄ O ₂ S)	berechnet:	C 68.54	H 6.98	N 11.42
	gefunden:	C 68.45	H 6.92	N 11.31

6.2.10.2 4,5-Bis(*n*hexyloxy)-3,6-bis(3'-pyridyl)-1,2-phenylendiamin HexO,3Py(PDA) **185**

Zu einer Lösung von 1.50 g (3.05 mmol, 1 Äq.) 5,6-Bis(*n*-hexyloxy)-4,7-bis(3-pyridyl)-2,1,3-benzothiadiazol **184** in 30 mL Ethanol und 5 mL THF werden 73 mg

(0.30 mmol, 0.1 Äq.) $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ und 578 mg (15.28 mmol, 5 Äq.) NaBH_4 zugegeben. Die erhaltene blau-grüne Suspension wird für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt und verfärbt sich schwarz. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in je 50 mL Wasser und Diethylether aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organische Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt; man erhält 1.45 g 4,5-Bis(*n*hexyloxy)-3,6-bis(3-pyridyl)-1,2-phenyldiamin **185** als gelben Festkörper in quantitativer Ausbeute. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung für die nächsten Stufen eingesetzt. HM-482



R_f: 0.46 (DCM/MeOH/NH₃ 90/10/1).

Smp.: 76.5-78.5°C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.809 (t, 14-H₆), 0.981-1.102 (m, 12-H₄, 13-H₄), 1.133-1.208 (m, 11-H₄), 1.314-1.370 (m, 10-H₄), 3.250 (brs, (NH₂)₂), 3.658 (brt, 9-H₄), 7.405 (ddd, 6-H₂), 7.751 (ddd, 5-H₂), 8.625 (dd, 7-H₂), 8.665 (dd, 8-H₂).

³J_{13,14} = 7.2 Hz, ³J_{5,6} = 7.8 Hz, ³J_{6,7} = 4.9 Hz, ⁴J_{5,8} = 2.2 Hz, ⁴J_{5,7} = 1.7 Hz, ⁵J_{6,8} = 0.8 Hz.

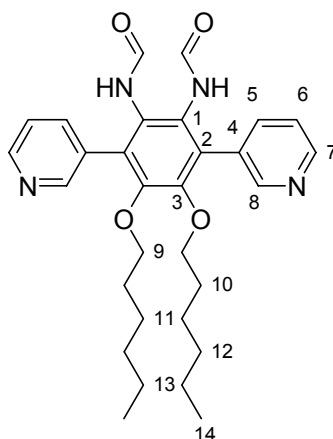
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.11 (14-C), 22.65 (13-C), 25.64 (11-C), 30.12 (10-C), 31.62 (12-C), 73.87 (9-C), 120.64 (2-C), 123.55 (6-C), 128.98 (1-C), 131.28 (2-C), 138.41 (5-C), 143.40 (3-C), 148.82 (7-C), 151.39 (8-C).

HRMS (C₂₈H₃₈N₄O₂) berechnet: 462.2995

gefunden: 462.2973

6.2.10.3 *N,N'*-Bisformyl-4,5-bis(*n*hexyloxy)-3,6-bis(3'-pyridyl)-1,2-phenylendiamin HexO₃Py(PDA-CHO) **186**

Zu einer Lösung von 903 mg (1.95 mmol, 1 Äq.) 4,5-Bis(*n*-hexyloxy)-3,6-bis(3-pyridyl)-1,2-phenylendiamin **185** in 10 mL trockenem Diethylether werden 0.58 mL (653 mg, 7.41 mmol, 3.8 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid bei 0°C zugetropft. Die erhaltene Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert und getrocknet. Man erhält 786 mg (1.515 mmol, 78%) Bisformamid **186** als farblosen Feststoff. HM-485



R_f: 0.38 (PE/EE/DMEA 1/1/0.01).

Smp.: 175.9-176.9°C.

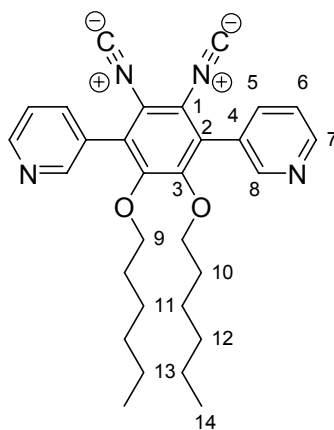
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.766-0.813 (m, 14-H₆), 0.908-1.196 (m, 11-H₄, 12-H₄, 13-H₄), 1.281-1.368 (m, 10-H₄), 3.708-3.762 (m, 9-H₄), 7.430-7.510 (m, 6-H₂), 7.662-7.901 (m, (CHO)₂, 5-H₂), 8.442-8.591 (m, 7-H₂, 8-H₂), 9.047 (brd), 9.276 (brs), 9.292 (brs), 9.585 (brs)(Σ (NH)₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.76 (14-C), 21.92 (13-C), 24.83 (11-C), 29.33 (10-C), 30.76 (12-C), 73.06 (br, 9-C), 122.73, 122.99, 128.03, 128.26, 129.16, 130.04, 130.36, 130.52, 131.98, 132.59, 137.19, 137.27, 138.12, 148.17, 148.28, 148.36, 149.07, 149.14, 149.49, 149.86, 149.96, 150.71, 160.00, 160.38, 164.34, 164.70.

EA (C ₃₀ H ₃₈ N ₄ O ₄)	berechnet:	C 69.47	H 7.38	N 10.80
	gefunden:	C 69.23	H 7.33	N 10.73

6.2.10.4 4,5-Bis(*n*hexyloxy)-3,6-bis(3'-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanid HexO,3Py(DIC) 183

Eine Suspension von 300 mg (0.57 mmol, 1 Äq.) *N,N*-Bisformyl-4,5-bis(*n*-hexyloxy)-3,6-bis(3-pyridyl)-1,2-phenylendiamin **186** in 6 mL trockenem THF und 0.8 mL (585 mg, 5.78 mmol, 10 Äq.) Triethylamin wird auf -10°C gekühlt. Tropfenweise werden 0.16 mL (266 mg, 1.73 mmol, 3 Äq.) POCl₃ zugegeben, die rote Suspension wird für 20 Minuten gerührt, anschließend werden 10 mL wässrige NaHCO₃ Lösung zugegeben. Nach Zugabe von je 20 mL Wasser und Diethylether werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Filtration über Kieselgel mit 100 mL Laufmittel (Petrolether/Diethylether/DMEA 1/1/0.01) ergibt nach Entfernen des Lösungsmittels 186 mg (0.38 mmol, 67%) 4,5-Bis(*n*hexyloxy)-3,6-bis(3-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanid **183** als gelbes Öl. HM-468



R_f: 0.13 (PE/E/DMEA 1/1/0.01).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.821 (t, 14-H₆), 1.005-1.100 (m, 11-H₄, 12-H₄), 1.123-1.228 (m, 13-H₄), 1.368-1.451 (m, 10-H₄), 3.787 (t, 9-H₄), 7.473 (ddd, 6-H₂), 7.792 (ddd, 5-H₂), 8.691 (dd, 8-H₂), 8.727 (dd, 7-H₂).

³J_{13,14} = 7.3 Hz, ³J_{9,10} = 6.5 Hz, ³J_{5,6} = 7.8 Hz, ³J_{6,7} = 4.8 Hz, ⁴J_{5,8} = 2.2 Hz, ⁴J_{5,7} = 1.7 Hz, ⁵J_{6,8} = 0.8 Hz.

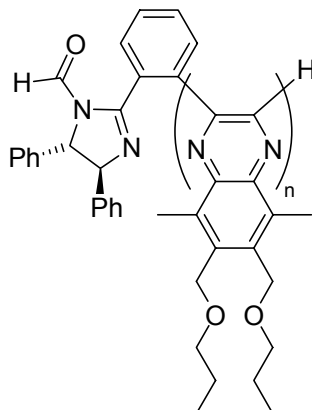
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.05 (14-C), 22.57 (13-C), 25.41 (11-C), 29.09 (10-C), 31.41 (12-C), 74.84 (9-C), 120.09 (1-C), 123.41 (6-C), 128.15 (4-C), 131.89 (2-C), 137.37 (5-C), 150.26 (7-C), 150.52 (8-C), 152.20 (3-C), 174.44 (NC).

¹⁵N-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -67.0 (C=N-C).

HRMS (C₃₀H₃₄N₄O₂) berechnet: 482.2682

gefunden: 482.2697

6.3.1 *Poly-nPrOCH₂,Me(DIC) poly-94*



In Anlehnung an die Literatur^[84] werden 200 mg (666 μmol , 41 Äq.) *n*PrOCH₂Me(DIC) **94** und 18.6 mg (16 μmol , 1 Äq.) Initiator **101** in 7 mL trockenem THF gelöst. Dazu werden 13.8 g (2.5 μmol , $1.789 \cdot 10^{-4}$ mmol/g in THF) Dimethylphenylphosphan **102** gegeben und die Reaktionsmischung für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der gelben Lösung werden 251 mg (6.66 mmol, 416 Äq.) NaBH₄ zugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum entfernt und die erhaltene wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 200 mg (95%) *poly-n*PrOCH₂Me(DIC) *poly-94*. Umfällen aus Methanol erzielt keine Abtrennung von Niedermolekularen Verunreinigungen. HM-PV-33

144

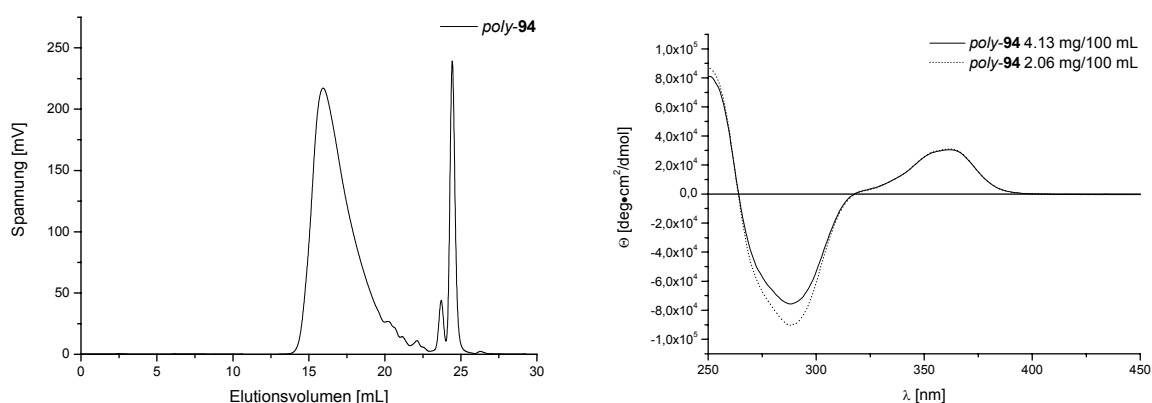


Abbildung 6.1: GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum bei verschiedenen Konzentrationen (rechts, 4.13 und 2.06 mg/100 mL CHCl₃) von *poly-94* ($M/I = 40$) aus einer Polymerisation mit Phosphanzugabe.

6.3.1.2 Polymerisation ohne Zugabe von Phosphan

In Anlehnung an die Literatur^[84] werden 200 mg (666 μ mol, 41 Äq.) *n*PrOCH₂Me(DIC) **94** und 18.6 mg (16 μ mol, 1 Äq.) Initiator **101** in 12 mL trockenem THF gelöst und die Reaktionsmischung für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der gelben Lösung werden 251 mg (6.66 mmol, 416 Äq.) NaBH₄ zugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum entfernt und die erhaltene wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 196 mg (93%) *poly-n*PrOCH₂Me(DIC) *poly-94*(85/15). Umfällen aus Methanol erzielt keine Abtrennung von Niedermolekularen Verunreinigungen. HM-PV-35

GPC (THF, PS-Std.) $M_n = 8668$ g/mol; $M_w = 13641$ g/mol; $M_p = 14186$ g/mol; PDI = 1.57.

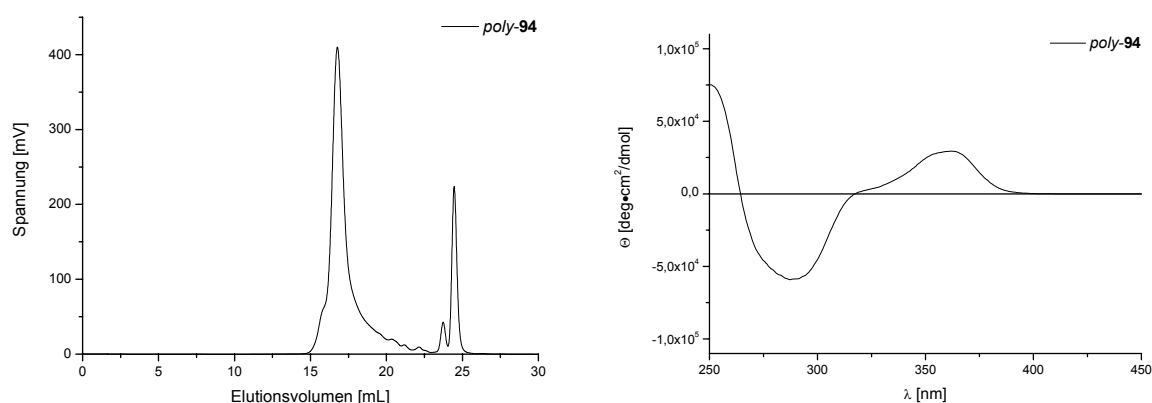


Abbildung 6.2: GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 4.46 mg/100 mL CHCl_3) von *poly-94* ($M/I = 40$) aus einer Polymerisation ohne Phosphanzugabe.

6.3.1.3 Polymerisation mit Mikrowellenbestrahlung unter Zugabe von Phosphan

In Anlehnung an die Literatur^[84] werden 55 mg (183 μmol , 45 Äq.) *n*PrOCH₂Me(DIC) **94** und 5.1 mg (4 μmol , 1 Äq.) Initiator **101** in 5 mL trockenem THF gelöst und die Reaktionsmischung für 2 Stunden bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung gerührt. Zu der gelben Lösung werden 69.2 mg (1.83 mmol, 457 Äq.) NaBH₄ zugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum entfernt und die erhaltene wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 54 mg (94%) *poly-n*PrOCH₂Me(DIC) *poly-94*. Umfällen aus Methanol erzielt keine Abtrennung von Niedermolekularen Verunreinigungen. HM-PV-37

GPC (THF, PS-Std.) $M_n = 9000 \text{ g/mol}$; $M_w = 13264 \text{ g/mol}$; $M_p = 14373 \text{ g/mol}$; PDI = 1.47.

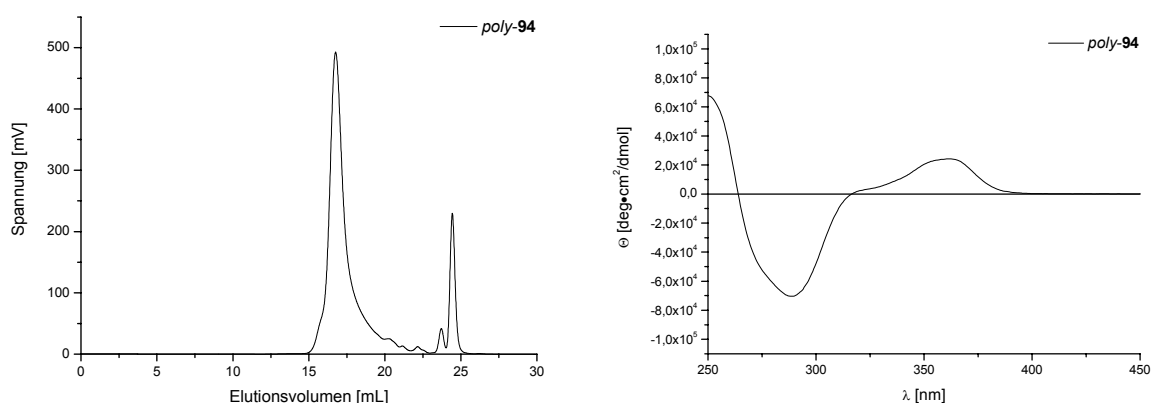
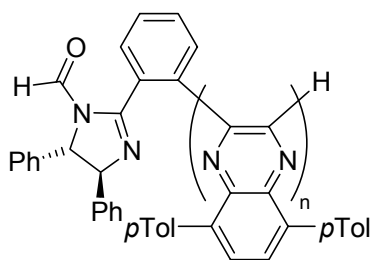


Abbildung 6.3: GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 2.55 mg/100 mL CHCl_3) von *poly-94* ($M/I = 40$) aus einer Polymerisation unter Mikrowellenbestrahlung ohne Phosphanzugabe.

6.3.2 *Poly-pTol(DIC) poly-92*



6.3.2.1 Polymerisation bei Raumtemperatur

In Anlehnung an die Literatur^[81] werden 74.0 mg (240 μmol , 40 Äq.) 3,6-Bis(*p*tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid **92** und 8.2 mg (6 μmol , 1 Äq.) Initiator **101** in 5 mL trockenem THF gelöst, und die gelbe Lösung wird für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Im Laufe der Polymerisation fällt ein grünlicher Feststoff aus und die Lösung verfärbt sich grün-braun. Nach vollständigem Monomerumsatz werden 30 mg (0.79 mmol, 132 Äq.) NaBH_4 zugegeben, und die Reaktionsmischung für eine weitere Stunde gerührt, wobei sich diese schwarz verfärbt. 1 mL Wasser wird zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in je 25 mL Wasser und CHCl_3 aufgenommen, die organische Phase wird mit gesättigter NaCl -Lösung getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum auf ein Volumen von etwa 5 mL eingengt. Ausfällen aus 80 mL Methanol ergibt 63 mg (80%) *poly-92* als gelben Feststoff. HM-491

GPC (THF, PS-Std.) $M_n = 5495$ g/mol; $M_w = 7273$ g/mol; $M_p = 7690$ g/mol; PDI = 1.32.

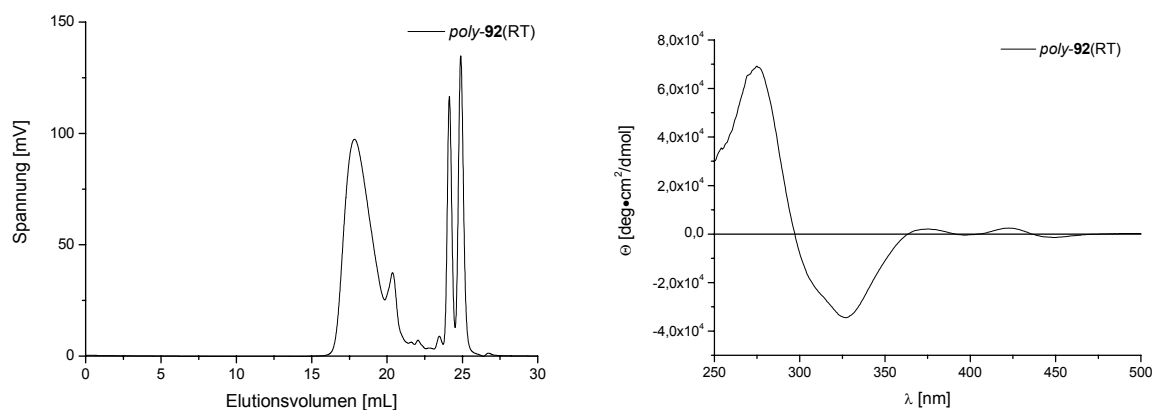


Abbildung 6.4: GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 4.0 mg/100 mL CHCl₃) von *poly-92* ($M/I = 40$) aus einer Polymerisation bei Raumtemperatur.

6.3.2.2 Polymerisation bei 60°C

In einem Schlenk Kolben werden 74.0 mg (240 μ mol, 40 Äq.) 3,6-Bis(*p*tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid **92** und 8.2 mg (6 μ mol, 1 Äq.) Initiator **101** in 5 mL trockenem THF gelöst, der Kolben wird verschlossen und auf 60°C erhitzt. Nach 8 Stunden ist kein Monomer mehr vorhanden (DC) und 30 mg (0.79 mmol, 132 Äq.) NaBH₄ werden zugegeben, die Suspension wird für eine weitere Stunde gerührt (Die Suspension verfärbt sich schwarz). Nach Zugabe von 2 mL Wasser wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das erhaltene Rohprodukt wird in 20 mL Wasser suspendiert und mit 50 mL CHCl₃ extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt in etwa 5 mL CHCl₃ gelöst und aus 80 mL MeOH ausgefällt, man erhält 67.7 mg (87%) *poly-92*. HM-492

GPC (THF, PS-Std.) $M_n = 5777$ g/mol; $M_w = 7837$ g/mol; $M_p = 9055$ g/mol; PDI = 1.35.

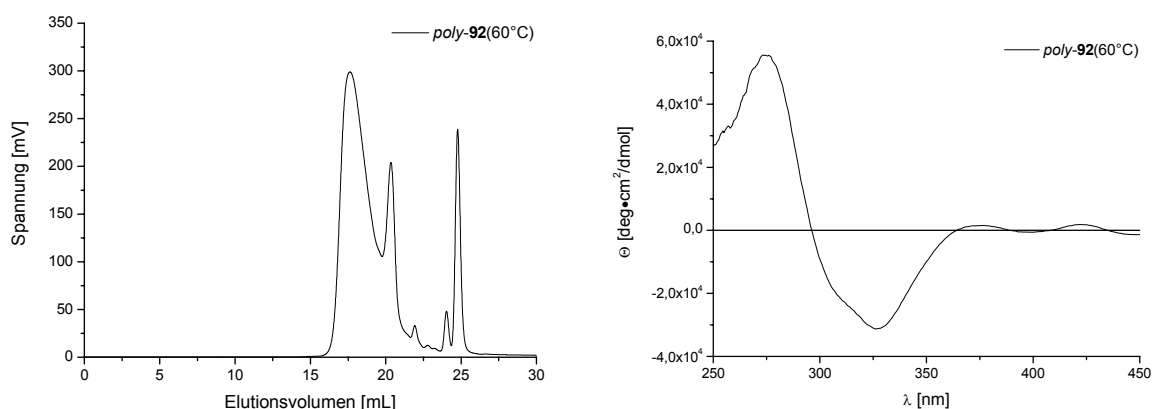


Abbildung 6.5: GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 3.8 mg/100 mL CHCl_3) von *poly-92* ($M/I = 40$) aus einer Polymerisation bei 60°C .

6.3.2.3 Polymerisation mit Mikrowellenbestrahlung

In einem verschlossenen Mikrowellengefäß werden 74.6 mg ($242\ \mu\text{mol}$, 40 Äq.) 3,6-Bis(*p*tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid **92** und 8.2 mg ($6\ \mu\text{mol}$, 1 Äq.) Initiator **101** in 5 mL trockenem THF gelöst und für drei Stunden unter Mikrowellenbestrahlung gerührt (60°C , variable Einstrahlungsenergie). Zu der erhaltenen grünen Suspension werden 174 mg ($4.6\ \text{mmol}$, 760 Äq.) NaBH_4 zugegeben und die schwarze Suspension für 30 Minuten gerührt. Nach Zugabe von 3 mL Wasser und weiteren 30 Minuten rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff wird in je 20 mL CHCl_3 und Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird mit gesättigter NaCl -Lösung getrocknet und das Polymer aus 80 mL Methanol ausgefällt. Abtrennen durch Zentrifugation ergibt 47 mg (60%) *poly-92* als gelb-grünen Feststoff. HM-230

GPC (THF, PS-Std.): $M_n = 6395\ \text{g/mol}$; $M_w = 8090\ \text{g/mol}$; $M_p = 8978\ \text{g/mol}$; PDI = 1.26.

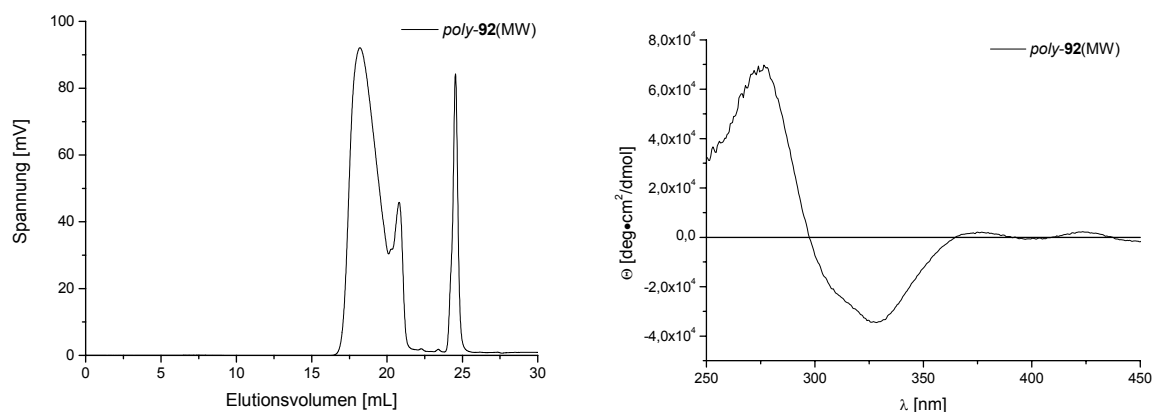
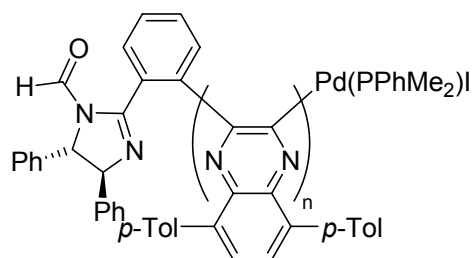


Abbildung 6.6: GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 8.6 mg/250 mL CHCl₃) von *poly-92* (M/I = 40) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.

6.3.3 Lebendes Decamer *deca-pTol(DIC)(Pd) deca-92(Pd)*



In einem verschlossenen Mikrowellengefäß werden 167.1 mg (542 μmol , 10 Äq.) 3,6-Bis(*p*tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid **92** und 72.9 mg (54 μmol , 1 Äq.) Initiator **101** in 5 mL trockenem THF gelöst und für zwei Stunden unter Mikrowellenbestrahlung gerührt (60°C, variable Einstrahlungsenergie). Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt 47 mg (60%) *deca-92(Pd)* als gelben Feststoff. HM-516

ESI-MS (*m/z*): 1971 (5%, [M-I]²⁺ (*n*=11)), 1818 (6%, [M-I]²⁺ (*n*=10)), 1664 (9%, [M-I]²⁺ (*n*=9)), 1509 (19%, [M-I]²⁺ (*n*=8)), 1441 (36%, [M-I-(PPhMe₂)]²⁺ (*n*=8)), 1355 (15%, [M-I]²⁺ (*n*=7)), 1286 (100%, [M-I-(PPhMe₂)]²⁺ (*n*=7)), 1132 (45%, [M-I-(PPhMe₂)]²⁺ (*n*=6)), 977 (17%, [M-I-(PPhMe₂)]²⁺ (*n*=5)).

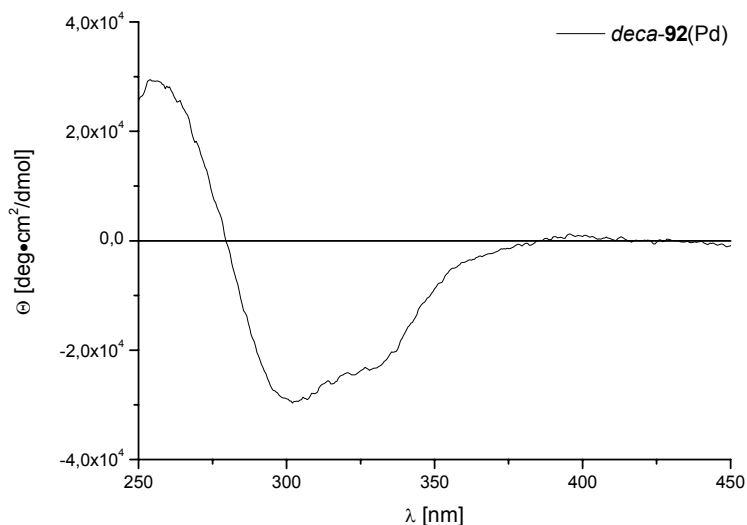
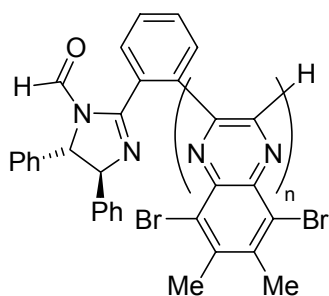


Abbildung 6.7: CD-Spektrum (4.25 mg/100 mL CHCl_3) vom lebenden Decamer *deca-92*(Pd) ($M/l = 10$), erhalten aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.

6.3.4 *Poly-Me,Br(DIC) poly-160*



In einem verschlossenen Mikrowellengefäß werden 75.3 mg (240 μmol , 40 Äq.) 4,5-dimethyl-3,6-dibrom-1,2-phenylendiisocyanid **160** und 8.0 mg (6 μmol , 1 Äq.) Initiator **101** in 5 mL THF gelöst und die gelb-braune Lösung für drei Stunden unter Mikrowellenbestrahlung gerührt (60°C , variable Einstrahlungsenergie). Die dunkelrote Suspension wird mit 30 mg (0.79 mmol, 130 Äq.) NaBH_4 versetzt und für weitere 30 Minuten gerührt. Nach Zugabe von 2 mL Wasser zu der schwarzen Suspension wird für weitere 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in je 20 mL Wasser und CHCl_3 aufgenommen. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung getrocknet und das Polymer aus 80 mL Methanol ausgefällt. Abtrennen durch Zentrifugieren ergibt 23.4 mg (29%) *poly-160* als grünen Feststoff. HM-292

GPC (THF, PS-Std.): $M_n = 518$ g/mol; $M_w = 1947$ g/mol; $M_p = 1394$ g/mol; PDI = 3.75.

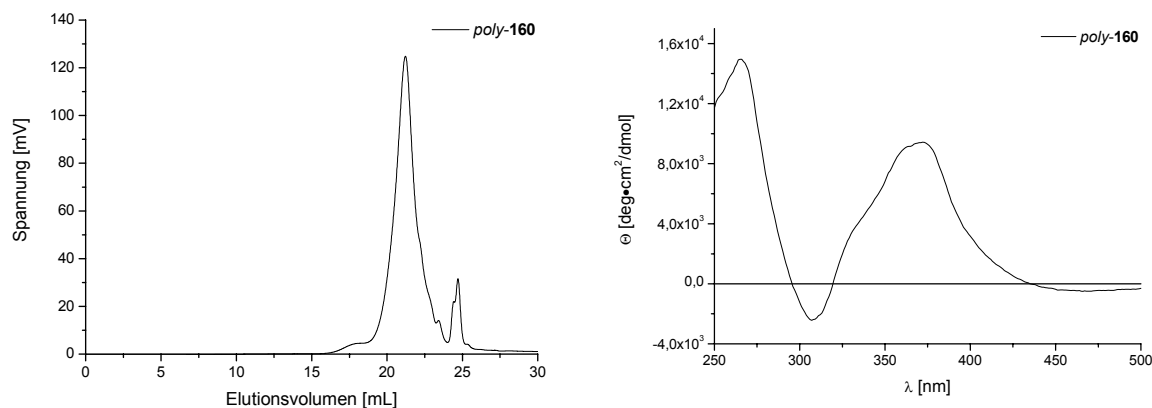
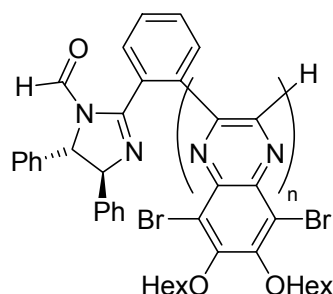


Abbildung 6.8: GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 10.1 mg/250 mL CHCl_3) von *poly-160* ($M/I = 40$) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.

6.3.5 *Poly-HexO,Br(DIC) poly-164*



6.3.5.1 Polymerisation mit $M/I = 50/1$

Eine Lösung von 151 mg (311 μmol , 51 Äq.) 4,5-Bis(*n*hexyloxy)-3,6-dibrom-1,2-phenylendiisocyanid **164** in 5 mL THF wird zu 8.0 mg (6 μmol , 1 Äq.) Initiator **101** in einem verschlossenen Mikrowellenröhrchen gegeben. Die gelbe Lösung wird für drei Stunde unter Mikrowellenbestrahlung gerührt (60°C, variable Einstrahlungsenergie). Die dunkelrote Lösung wird mit 30 mg (0.79 mmol, 130 Äq.) NaBH_4 versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und nach Zugabe von 1 mL Wasser für weitere 10 Minuten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in je 20 mL CHCl_3 und gesättigter NaCl-Lösung aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in etwa 10 mL CHCl_3 gelöst und aus 60 mL Methanol ausgefällt.

Durch Zentrifugieren werden 105 mg (68%) *poly-164* als leicht bräunlicher Feststoff erhalten. HM-409

GPC (THF, PS-Std.): $M_n = 17500$ g/mol; $M_w = 23867$ g/mol; $M_p = 19222$ g/mol; PDI = 1.36.

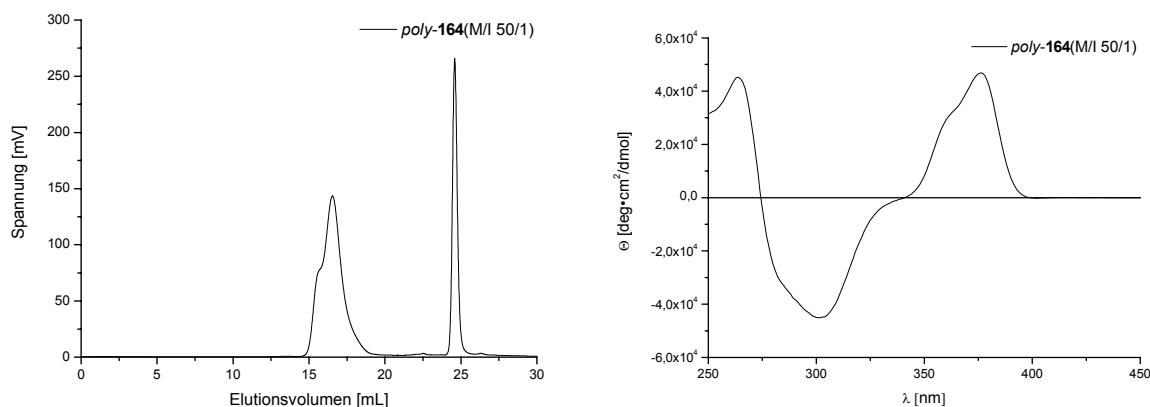


Abbildung 6.9: GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 16.5 mg/250 mL CHCl₃) von *poly-164* (M/I = 50) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.

6.3.5.2 Polymerisation mit M/I = 100/1

Eine Lösung von 291.7 mg (600 μmol, 100 Äq.) 4,5-Bis(*n*hexyloxy)-3,6-dibrom-1,2-phenylendiisocyanid **164** in 5 mL THF wird zu 8.0 mg (6 μmol, 1 Äq.) Initiator **101** in einem verschlossenen Mikrowellenröhrchen gegeben. Die gelbe Lösung wird für eine Stunde unter Mikrowellenbestrahlung gerührt (60°C, variable Einstrahlungsenergie). Die dunkelrote Lösung wird mit 30 mg (0.79 mmol, 130 Äq.) NaBH₄ versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur und nach Zugabe von 1 mL Wasser für weitere 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff zwischen je 20 mL THF und gesättigter NaCl-Lösung verteilt. Die Phasen werden getrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in etwa 3 mL THF gelöst und aus 80 mL Methanol ausgefällt, Zentrifugieren ergibt 230.2 mg (78%) *poly-164* als leicht bräunlichen Feststoff. HM-438

GPC (THF, PS-Std.): $M_n = 25605$ g/mol; $M_w = 49322$ g/mol; $M_p = 52020$ g/mol; PDI = 1.93.

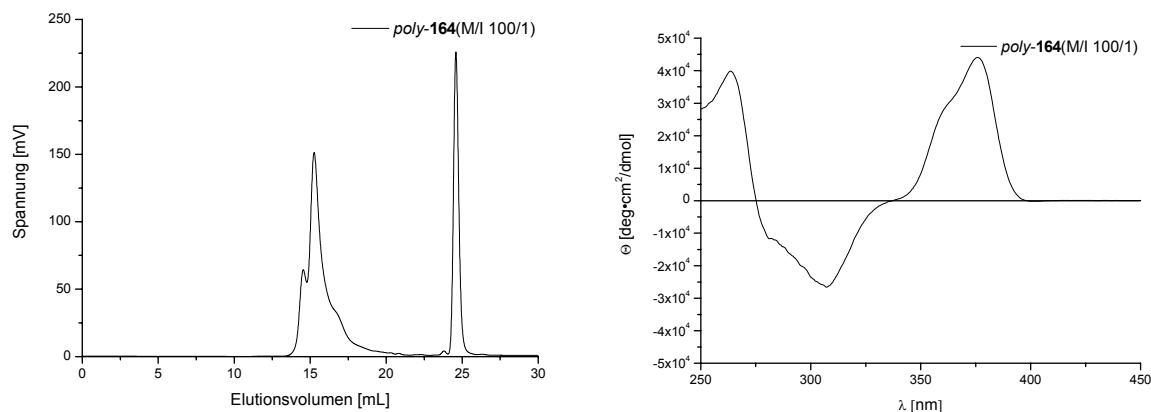
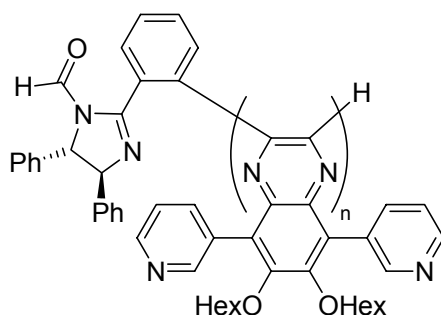


Abbildung 6.10: GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 8.2 mg/100 mL CHCl₃) von *poly-164* (M/I = 100) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.

6.3.6 *Poly-HexO,3-Py(DIC) poly-183*



6.3.6.1 Polymerisation mit Mikrowellenbestrahlung

Eine Lösung von 171 mg (354 μ mol, 60 Äq.) 4,5-Bis(*n*hexyloxy)-3,6-bis(3-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanid **183** in 5 mL THF wird zu 8.0 mg (6 μ mol, 1 Äq.) Initiator **101** in einem verschlossenem Mikrowellenröhrchen gegeben und die gelbe Lösung wird für insgesamt 15 Stunden unter Mikrowellenbestrahlung gerührt (60°C, variable Einstrahlungsenergie). Die dunkle, rot-braune Lösung wird mit 30 mg (0.79 mmol, 130 Äq.) NaBH₄ versetzt und bei Raumtemperatur für 1 Stunde gerührt, nach Zugabe von 1 mL Wasser wird für weitere 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff wird in je 20 mL Diethylether und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt

wird in 3 mL THF gelöst und aus 60 mL Methanol ausgefällt und ergibt 25.1 mg (14%) *poly-183* als gelben Feststoff. HM-469

GPC (THF, PS-Std.): $M_n = 13362$ g/mol; $M_w = 15367$ g/mol; $M_p = 14478$ g/mol; PDI = 1.15.

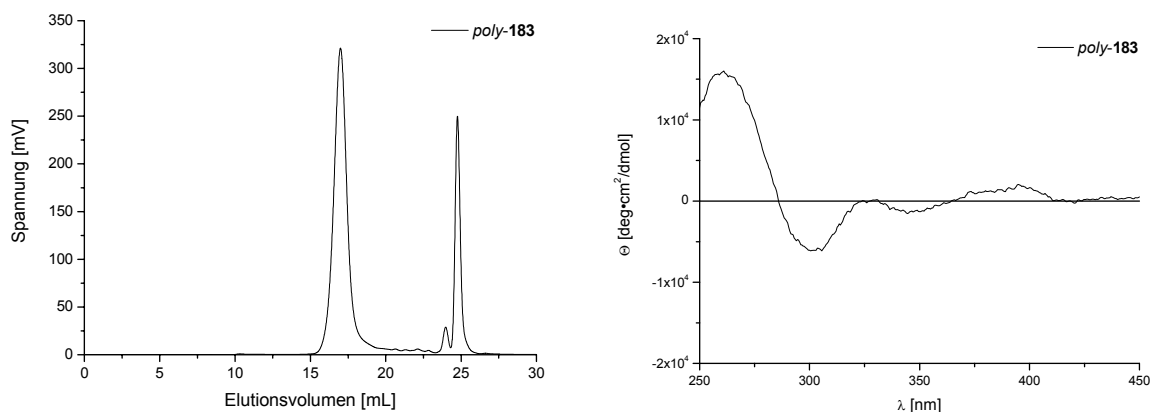


Abbildung 6.11: GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 5.1 mg/50 mL CHCl₃) von *poly-183* (M/l = 60) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.

6.3.6.2 Polymerisation mit Makroinitiator *penta-92*(Pd)

Eine Lösung von 194 mg (402 μ mol, 77 Äq.) 4,5-Bis(*n*-hexyloxy)-3,6-bis(3-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanid **183** in 5 mL THF wird zu 11.6 mg (5.1 μ mol, 1 Äq.) lebendem Pentamer *penta-92*(Pd) in einem verschlossenem Mikrowellenröhrchen gegeben und die gelbe Lösung wird für insgesamt 18 Stunden unter Mikrowellenbestrahlung (60°C, variable Einstrahlungsenergie) und anschließend für 60 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkle Lösung wird mit 30 mg (0.79 mmol, 155 Äq.) NaBH₄ versetzt und bei Raumtemperatur für 1 Stunde gerührt, nach Zugabe von 1 mL Wasser wird für weitere 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff wird in je 20 mL Diethylether und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in 3 mL THF gelöst und aus 60 mL Methanol ausgefällt und ergibt 7.4 mg (3.6%) *penta-92-poly-183* als gelben Feststoff. HM-497

GPC (THF, PS-Std.): $M_n = 7452$ g/mol; $M_w = 9344$ g/mol; $M_p = 9880$ g/mol; PDI = 1.25.

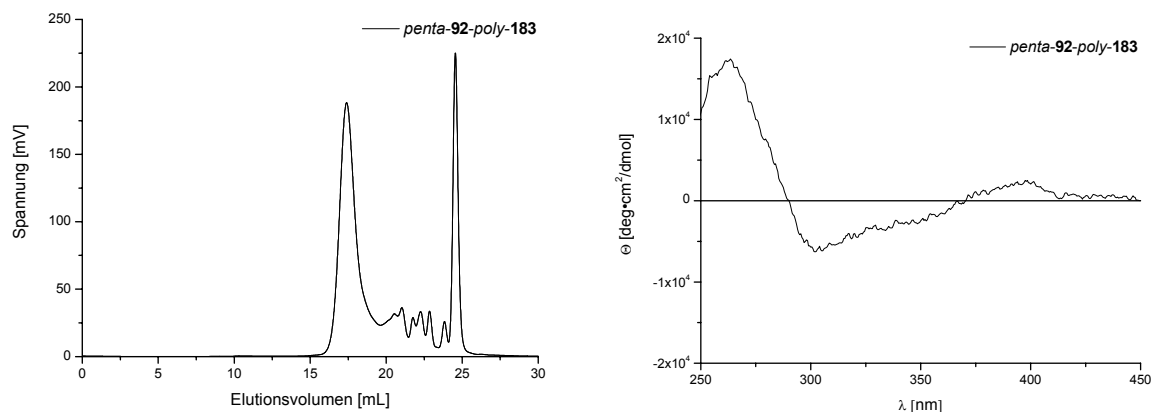


Abbildung 6.12: GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 3.9 mg/50 mL CHCl_3) von *penta-92-poly-183* ($M/I = 60$) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.

6.3.6.3 Polymerisation mit Makroinitiator *deca-92*(Pd)

Eine Lösung von 74 mg (153 μmol , 64 Äq.) 4,5-Bis(*n*-hexyloxy)-3,6-bis(3-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanid **183** in 5 mL THF wird zu 9.7 mg (2.3 μmol , 1 Äq.) lebendem Decamer *deca-92*(Pd) in einem verschlossenem Mikrowellenröhrchen gegeben und die gelbe Lösung wird für insgesamt 12 Stunden unter Mikrowellenbestrahlung gerührt (60°C, variable Einstrahlungsenergie). Die dunkle Lösung wird mit 30 mg (0.79 mmol, 343 Äq.) NaBH_4 versetzt und bei Raumtemperatur für 1 Stunde gerührt, nach Zugabe von 1 mL Wasser wird für weitere 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff wird in je 20 mL Diethylether und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in 3 mL THF gelöst und aus 60 mL Methanol ausgefällt und ergibt 14 mg (17%) *deca-92-poly-183* als leuchtend gelben Feststoff. HM-520

GPC (THF, PS-Std.): $M_n = 6596$ g/mol; $M_w = 8327$ g/mol; $M_p = 7823$ g/mol; PDI = 1.26.

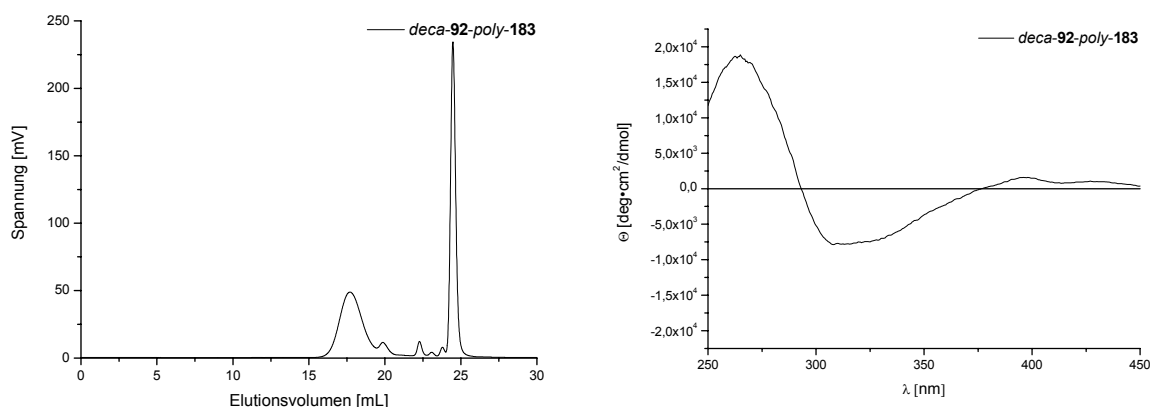


Abbildung 6.13: GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 3.9 mg/50 mL CHCl₃) von *deca-92-poly-183* (*M*/*I* = 60) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung.

6.3.6.4 Polymerisation unter Zugabe von Trifluoressigsäure

Eine Lösung von 135 mg (279 μ mol, 40 Äq.) 4,5-Bis(*n*-hexyloxy)-3,6-bis(3-pyridyl)-1,2-phenylendiisocyanid **183** in 6 mL THF wird zu 9.0 mg (6 μ mol, 1 Äq.) Initiator **101** in einem verschlossenem Mikrowellenröhrchen gegeben. Zu dieser Lösung werden 4 Tropfen Trifluoressigsäure zugegeben und die gelbe Lösung wird für insgesamt 9 Stunden unter Mikrowellenbestrahlung gerührt (60°C, variable Einstrahlungsenergie). Die dunkle Lösung wird mit 30 mg (0.79 mmol, 130 Äq.) NaBH₄ versetzt und bei Raumtemperatur für 1 Stunde gerührt, nach Zugabe von 1 mL Wasser wird für weitere 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff wird zwischen je 20 mL THF und Wasser verteilt. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in 3 mL THF gelöst und in 60 mL Methanol eingetropft. Bei Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum fallen bei einer Restlösungsmittelmenge von etwa 10 mL 33.7 mg (24%) *poly-183*(CF₃CO₂H) als orange-bräunlicher Feststoff aus, die durch Zentrifugieren abgetrennt werden. HM-527

GPC (THF, PS-Std.): M_n = 4465 g/mol; M_w = 5369 g/mol; M_p = 4701 g/mol; PDI = 1.20.

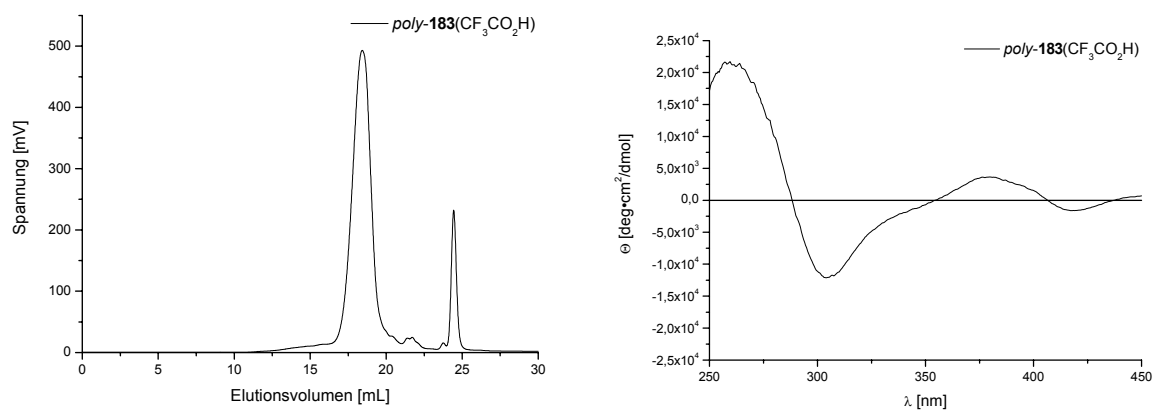
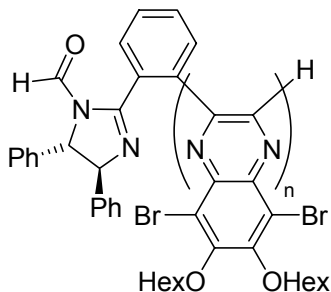


Abbildung 6.14: GPC Chromatogramm (links) und CD-Spektrum (rechts, 4.8 mg/50 mL CHCl₃) von *poly-183* (M/I = 60) aus einer Polymerisation bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung und Zugabe von Trifluoressigsäure.

6.4 Polymerfunktionalisierung

6.4.1 Thermostabilität von *poly*-HexO,Br(DIC) *poly*-164



Die CD-Spektren wurden jeweils vor und nach der thermischen Behandlung in den angegebenen Lösungsmitteln aufgenommen.

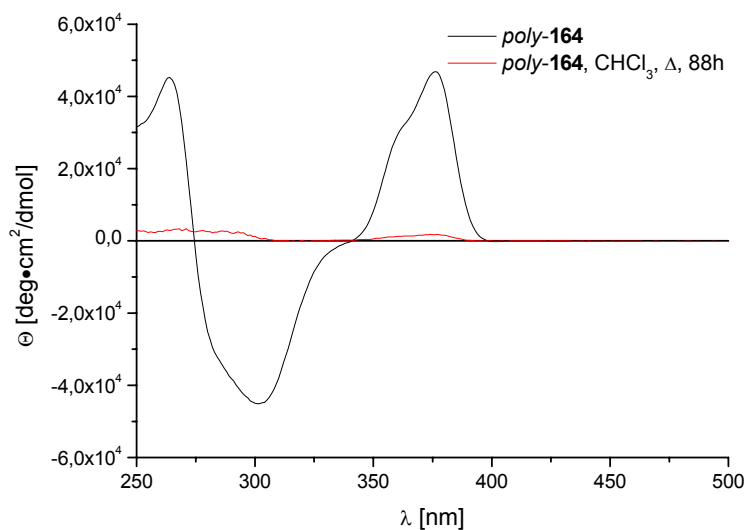


Abbildung 6.15: CD-Spektrum von *poly*-164 (16.5 mg/250 mL CHCl₃, M/l = 50), polymerisiert bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung vor (**schwarz**) und nach (**rot**) 88 Stunden Rückfluss in CHCl₃.

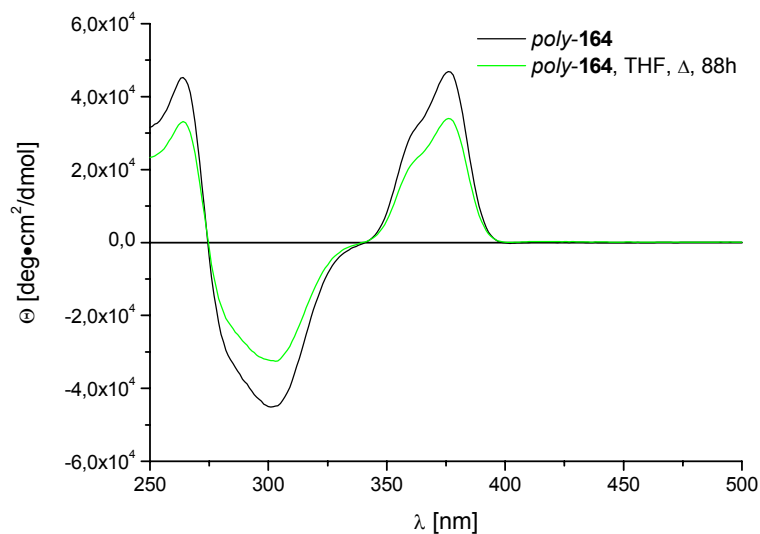


Abbildung 6.16: CD-Spektrum von *poly-164* (16.5 mg/250 mL CHCl_3 , $M/I = 50$), polymerisiert bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung vor (**schwarz**) und nach (**grün**) 88 Stunden Rückfluss in THF.

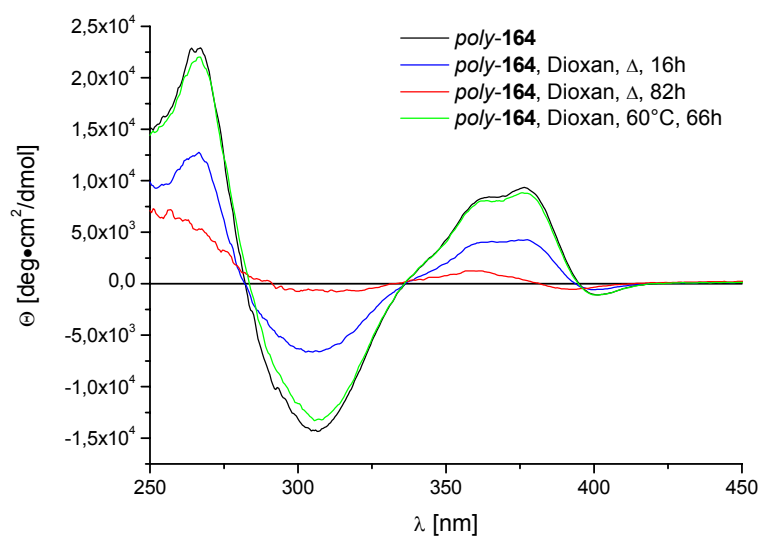


Abbildung 6.17: CD-Spektrum von *poly-164* (8.9 mg/100 mL Dioxan, $M/I = 50$) polymerisiert bei 60°C unter Mikrowellenbestrahlung vor (**schwarz**) und nach 66 Stunden bei 60°C (**grün**); nach 16 Stunden Rückfluss (**blau**) und 82 Stunden Rückfluss (**rot**) in Dioxan.

6.4.2 Kreuzkupplungen an *poly*-HexO,Br(DIC) *poly*-164

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Funktionalisierung von *poly*-HexO,Br(DIC) *poly*-164.

10 – 60 mg (20 – 120 μmol , 1 Äq. bezogen auf Monomer-Molmasse) werden mit der 3.3 – 10 Äq. der Borkomponente (Tabelle 6.1), 0.02-0.7 Äq. Katalysator (Tabelle 6.1) unter den angegebenen Reaktionsbedingungen (10 mL Lösungsmittel) bei der angegebenen Temperatur für 60 bis 166 Stunden gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 20 mL Wasser versetzt, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in wenig THF (2-3 mL) aufgenommen, aus 60 mL Methanol ausgefällt und durch Zentrifugieren abgetrennt. Die erhaltenen Polymere werden durch GPC, CD-Spektroskopie und NMR mit dem Edukt-Polymer verglichen. In keinem Fall kann eine Veränderung festgestellt werden, bei den Experimenten mit erhöhter Temperatur kommt es zu einer Intensitätsabnahme der Banden im CD-Spektrum.

Tabelle 6.1: Untersuchte Reaktionsbedingungen für die Funktionalisierung von *poly*-164.

#	Borkomponente [Äq.] ^{a)}	Katalysator [mol%]	Bedingungen	Exp.
1	(<i>p</i> TolBO) ₃ 176 [3.3]	PEPPSI TM -IPr 128 [2] ^[120]	Dioxan/2M Na ₂ CO ₃	HM-433
2	(<i>p</i> TolBO) ₃ 176 [3.3]	PEPPSI TM -IPr 128 [5] ^[120]	60°C Dioxan/2M Na ₂ CO ₃	HM-434
3	(<i>p</i> TolBO) ₃ 176 [3.3]	PEPPSI TM -IPr 128 [10] ^[120]	60°C THF/2M Na ₂ CO ₃	HM-435
4	(<i>p</i> TolBO) ₃ 176 [10]	PEPPSI TM -IPr 128 [10] ^[131]	60°C THF, KF	HM-441
5	(<i>p</i> TolBO) ₃ 176 [10]	PEPPSI TM -IPr 128 [10] ^[131]	60°C THF, KF, MW	HM-445
6	(<i>p</i> TolBO) ₃ 176 [10]	PEPPSI TM -IPr 128 [10] ^[131]	60°C THF, KOH	HM-442
7	<i>p</i> TolB(OH) ₂ 177 [10]	NiCl ₂ (PPh ₃) ₂ / <i>n</i> BuLi [50] ^[132]	60°C THF, K ₃ PO ₄	HM-463
8	<i>p</i> TolB(OH) ₂ 177 [10]	Pd(OAc) ₂ /PCy ₃ [50] ^[133]	RT THF, KF RT	HM-464

9	<i>p</i> TolB(OH) ₂ 177 [10]	Pd ₂ (dba) ₃ /PtBu ₃ ·HBF ₄ [50] ^[134]	THF, KF	HM-465
10	<i>p</i> TolB(OH) ₂ 177 [10]	Pd(OAc) ₂ /TBAB [70] ^[135]	RT THF/DMF, K ₃ PO ₄	HM-466
11	<i>p</i> TolB(OCH ₂) ₃ CCH ₃ K 178 [10]	PEPPSI TM -IPr 128 [6] ^[131]	RT THF	HM-456
12	<i>p</i> TolB(OCH ₂) ₃ CCH ₃ K 178 [10]	PEPPSI TM -IPr 128 [50] ^[131]	RT THF	HM-459
13	<i>p</i> TolB(OCH ₂) ₃ CCH ₃ K 178 [10]	Pd ₂ (dba) ₃ /PtBu ₃ ·HBF ₄ [12] ^[134]	RT THF, KF	HM-473
14	<i>p</i> TolBF ₃ K 179 [10]	Pd ₂ (dba) ₃ /PtBu ₃ ·HBF ₄ [6] ^[134]	RT THF(H ₂ O), KF	HM-474
15	<i>p</i> TolBF ₃ K 179 [10]	Pd(OAc) ₂ [50] ^[137]	RT THF/EtOH, K ₂ CO ₃	HM-475
16	<i>p</i> TolBF ₃ K 179 [10]	Pd(dppf)Cl ₂ 118 [28] ^[137]	RT THF/EtOH, <i>i</i> Pr ₂ Net	HM-476
17	(3-PyBO) ₃ 153 [10]	PEPPSI TM -IPr 128 [10] ^[131]	RT THF/2M Na ₂ CO ₃	HM-443
18	(3-PyBO) ₃ 153 [10]	PEPPSI TM -IPr 128 [10] ^[131]	60°C THF, KF 60°C	HM-444

a) Äquivalente bezogen auf Monomereinheiten.

6.4.3 *N*-Oxidation von *poly*-HexO,3Py(DIC) *poly*-183

6.4.3.1 *N*-Oxidation von *deca-p*Tol(DIC)-*poly*-HexO,3Py(DIC) *deca*-92-*poly*-183

In Anlehnung an die Literatur^[75] werden etwa 10 mg (20 μmol, 1 Äq. bezogen auf die Monomer-Molmasse) *deca*-92-*poly*-183 in 20 mL Dichlormethan gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu der gelben Lösung werden 25.5 mg (70%ig, 104 μmol, 5 Äq.) *m*-Chlorperbenzoesäure **V194** gegeben und die Reaktionsmischung wird über 24 Stunden auf Raumtemperatur gebracht. Nach Zugabe von 20 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung wird für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels liefert 12.7 mg (120%) *deca-p*Tol(DIC)-*poly*-HexO,3Py-NO(DIC) *deca*-92-*poly*-187.HM-530

GPC (THF, PS-Std.): Durch starke Wechselwirkungen des Polymers mit dem Säulenmaterial ist eine Bestimmung des Molekulargewichts nicht möglich.

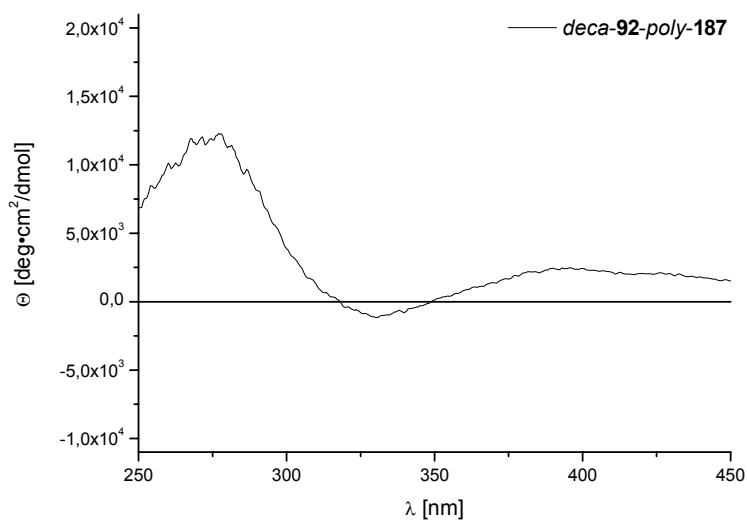


Abbildung 6.18: CD-Spektrum (3.16 mg/100 mL CHCl_3) von *deca-92-poly-187*, erhalten aus der *N*-Oxidation von *deca-92-poly-183*.

6.4.3.2 *N*-Oxidation von *poly-HexO,3Py(DIC) poly-183(CF₃CO₂H)*

In Anlehnung an die Literatur^[75] werden etwa 29.7 mg (20 μmol , 1 Äq. bezogen auf die Monomer-Molmasse) *poly-183*($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) in 20 mL Dichlormethan gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu der gelben Lösung werden 75.8 mg (70%ig, 308 μmol , 5 Äq.) *m*-Chlorperbenzoesäure **V194** gegeben und die Reaktionsmischung wird über 24 Stunden auf Raumtemperatur gebracht. Nach Zugabe von 20 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung wird für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit gesättigter NaCl -Lösung getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels liefert 27.9 mg (88%) *poly-HexO,3Py-NO(DIC) poly-187*.HM-531

GPC (THF, PS-Std.): Durch starke Wechselwirkungen des Polymers mit dem Säulenmaterial ist eine Bestimmung des Molekulargewichts nicht möglich.

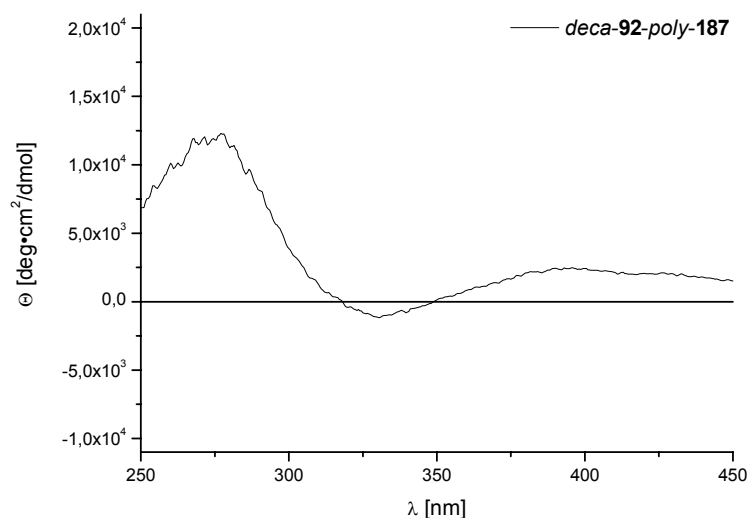


Abbildung 6.19: CD-Spektrum (3.17 mg/100 mL CHCl_3) von *poly-187*($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$), erhalten aus der *N*-Oxidation von *poly-183*($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$).

6.5 Testkatalysen

6.5.1 Allylierung von Benzaldehyd 13 mit Allyltrichlorsilan 90

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Allylierung von Benzaldehyd 13.

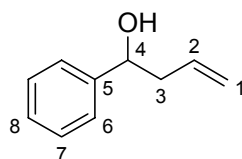
In Anlehnung an die Literatur^[75, 96, 97] werden in einem ausgeheizten Schlenkfinger im Argongegenstrom 4 mg (8 μmol , 0.01 Äq.) Polymer und 367 mg (995 μmol , 1.2 Äq.) Tetrabutylammoniumiodid in 3 mL trockenem Dichlormethan gelöst, 720 μL (536 mg, 4.14 mmol, 5 Äq.) Diisopropylethylamin (Hünigs Base) und 83 μL (88 mg, 829 μmol , 1 Äq.) Benzaldehyd 13 zugegeben und die Mischung auf -1°C gekühlt. Zu der gelben Lösung werden vorsichtig 144 μL (174 mg, 995 μmol , 1.2 Äq.) Allyltrichlorsilan 90 zugetropft und die Reaktionsmischung für die angegebene Zeit (Tabelle 6.2) gerührt. Die Reaktion wird durch vorsichtige Zugabe von 1 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung gestoppt, das Reaktionsgemisch wird mit je 10 mL Wasser und Dichlormethan verdünnt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase zweimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl -Lösung und über Na_2SO_4 getrocknet. Das durch Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird durch Flashsäulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 10/1) und per chiraler GC (Resteck RT-DEXsa,

Ofentemperatur 135°C isotherm) der Enantiomerenüberschuss im Produkt **33** bestimmt.

Tabelle 6.2: Bedingungen der Allylierung von Benzaldehyd **13** mit Allyltrichlorsilan **90**.

#	Polymer	Zeit [h]	Ausbeute [%]	ee [%]	Exp.
1	deca- 92 -poly- 183	40	- ^{a)}	-	HM-528
2	poly- 183 (CF ₃ CO ₂ H)	40	- ^{a)}	-	HM-529
3	deca- 92 -poly- 187	20	60	1 (S)	HM-532
4	poly- 187 (CF ₃ CO ₂ H)	20	97	10 (S)	HM-533

a) kein Umsatz nach DC-Kontrolle



R_f: 0.65 (PE/E 1/1).

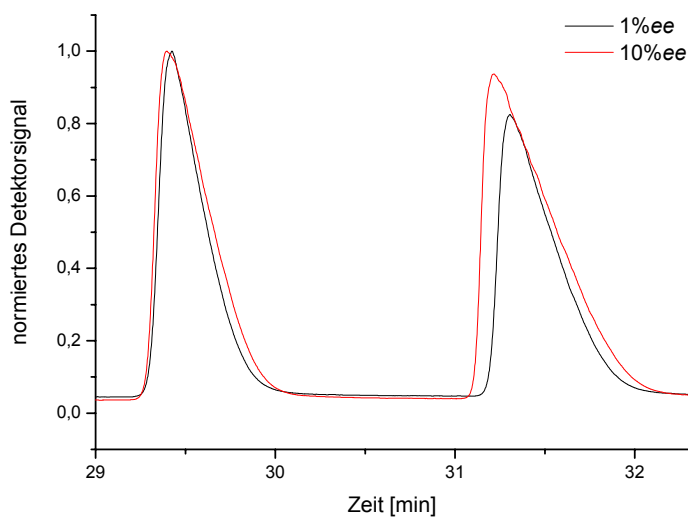
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.299 (brs, OH), 2.487-2.556 (m, 3-H₂), 4.726 (dd, 4-H), 5.118-5.201 (m, 1-H₂), 5.746-5.884 (m, 2-H), 7.254-7.382 (m, 6-H₂, 7-H₂, 8-H).

³J_{3,4a} = 5.8 Hz, ³J_{3,4b} = 7.2 Hz.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 43.87 (3-C), 73.43 (1-C), 118.38 (1-C), 125.92 (6-C), 127.60 (8-C), 128.48 (7-C), 134.56 (2-C), 143.98 (5-C).

R_t [(R)-1-Phenylbut-3-en-1-ol (R)-**33**] = 29.4 min,

R_t [(S)-1-Phenylbut-3-en-1-ol (S)-**33**] = 31.2 min.



7 Anhang

7.1 Literatur

- [1] F. X. Webster, X. N. Zeng, R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 5225.
- [2] I. Fleming, J. H. M. Hill, D. Parker, D. Waterson, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1985**, 318.
- [3] H. B. Kagan, J. C. Fiaud, *Top. Stereochem.* **1988**, 18, 249.
- [4] Overberg, Cg, H. Kaye, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5640.
- [5] C.-K. Sha, H.-W. Liao, P.-C. Cheng, S.-C. Yen, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8704.
- [6] Autorenkollektiv, *Organikum*, Dt. Verlag d. Wiss., Berlin, **1993**.
- [7] P. Pollock, J. Dambacher, R. Anness, M. Bergdahl, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3693.
- [8] A. Kakuuchi, T. Taguchi, Y. Hanzawa, *Tetrahedron* **2004**, 60, 1293.
- [9] P. Scafato, G. Cunsolo, S. Labano, C. Rosini, *Tetrahedron* **2004**, 60, 8801.
- [10] J. Woltinger, K. Drauz, A. S. Bommarius, *Appl. Catal., A* **2001**, 221, 171.
- [11] D. E. Bergbreiter, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3345.
- [12] T. J. Dickerson, N. N. Reed, K. D. Janda, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3325.
- [13] Q. H. Fan, Y. M. Li, A. S. C. Chan, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3385.
- [14] C. Bolm, C. Tanyeli, A. Grenz, C. L. Dinter, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 649.
- [15] C. Bolm, C. L. Dinter, A. Seger, H. Hocker, J. Brozio, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5730.
- [16] M. T. Reetz, T. Neugebauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 179.
- [17] M. Oki, *Top. Stereochem.* **1983**, 14, 1.
- [18] G. Bringmann, A. J. P. Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5384.
- [19] D. M. Hall, M. M. Harris, *J. Chem. Soc.* **1960**, 490.
- [20] J. M. Brunel, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1170.
- [21] T. Akiyama, J. Itoh, K. Fuchibe, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 999.
- [22] Y. Chen, S. Yekta, A. K. Yudin, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3155.
- [23] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345.
- [24] G. Adair, S. Mukherjee, B. List, *Aldrichimica Acta* **2008**, 41, 31.

-
- [25] A. L. Costa, M. G. Piazza, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7001.
- [26] G. E. Keck, K. H. Tarbet, L. S. Geraci, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8467.
- [27] C.-M. Yu, H.-S. Choi, W.-H. Jung, S.-S. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7095.
- [28] S. Casolari, P. G. Cozzi, P. Orioli, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1997**, 2123.
- [29] P. Bedeschi, S. Casolari, A. L. Costa, E. Tagliavini, A. Umanironchi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7897.
- [30] Y.-C. Teo, E.-L. Goh, T.-P. Loh, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6209.
- [31] G. E. Keck, D. Krishnamurthy, M. C. Grier, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6543.
- [32] J. W. Faller, D. W. I. Sams, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1217.
- [33] K. Mikami, K. Aikawa, Y. Yusa, J. J. Jodry, M. Yamanaka, *Synlett* **2002**, 1561.
- [34] N. T. McDougal, W. L. Trevellini, S. A. Rodgen, L. T. Kliman, S. E. Schaus, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1231.
- [35] Y. G. Zhou, W. J. Tang, W. B. Wang, W. G. Li, X. M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4952.
- [36] Y. Imai, W. Zhang, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3326.
- [37] Y. Imai, W. Zhang, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2681.
- [38] J. F. Yu, T. V. RajanBabu, J. R. Parquette, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7845.
- [39] T. Ohkuma, H. Doucet, T. Pham, K. Mikami, T. Korenaga, M. Terada, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1086.
- [40] K. Mikami, T. Korenaga, M. Terada, T. Ohkuma, T. Pham, R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 495.
- [41] M. Yamanaka, K. Mikami, *Organometallics* **2002**, *21*, 5847.
- [42] K. Mikami, K. Aikawa, Y. Yusa, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 95.
- [43] K. Mikami, K. Aikawa, Y. Yusa, M. Hatano, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 91.
- [44] M. D. Tudor, J. J. Becker, P. S. White, M. R. Gagne, *Organometallics* **2000**, *19*, 4376.
- [45] J. J. Becker, P. S. White, M. R. Gagne, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9478.
- [46] S. Hecht, I. Huc, *Foldamers: Structures, Properties, and Applications*, 1st ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [47] M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. P. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181.
- [48] M. M. Green, M. P. Reidy, R. J. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452.
- [49] M. Goodman, S. C. Chen, *Macromolecules* **1970**, *3*, 398.
- [50] S. Lifson, C. Andreola, N. C. Peterson, M. M. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8850.
- [51] M. Reggelin, S. Dörr, M. Klußmann, M. Schultz, M. Holbach, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 5461.
- [52] M. Reggelin, M. Schultz, M. Holbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1614.
- [53] N. Zipf, Dissertation, TU Darmstadt (Darmstadt), **2009**.
- [54] A. K. Möller, Dissertation, TU Darmstadt (Darmstadt), **2009**.
- [55] D. S. Schlitzer, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2196.

- [56] Gemeint scheint „racemische“ Carbodiimide: *N,N'*-ungleich substituierte Carbodiimide sind axial chiral, dies wird aber in der Literatur offensichtlich nicht berücksichtigt.
- [57] H.-Z. Tang, E. R. Garland, B. M. Novak, J. He, P. L. Polavarapu, F. C. Sun, S. S. Sheiko, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3575.
- [58] G. Tian, Y. Lu, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4082.
- [59] J. Clayden, H. Turner, M. Pickworth, T. Adler, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3147.
- [60] J. Clayden, M. Dufour, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6945.
- [61] J. Clayden, H. Turner, M. Helliwell, E. Moir, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4415.
- [62] H.-Z. Tang, P. D. Boyle, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2136.
- [63] R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 11.
- [64] F. Millich, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 101.
- [65] M. Ishikawa, K. Maeda, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7448.
- [66] T. Kajitani, K. Okoshi, E. Yashima, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1601.
- [67] M. Suginome, Y. Ito, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *171*, 77.
- [68] W. Drenth, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 30.
- [69] P. C. J. Kamer, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6818.
- [70] T. J. Deming, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7926.
- [71] F. Takei, K. Yanai, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1554.
- [72] P. C. J. Kamer, M. C. Cleij, R. J. M. Nolte, T. Harada, A. M. F. Hezemans, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1581.
- [73] A. Yamagishi, I. Tanaka, M. Taniguchi, M. Takahashi, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1994**, 1113.
- [74] T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4013.
- [75] C. A. Müller, T. Hoffart, M. Holbach, M. Reggelin, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5375.
- [76] K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 26.
- [77] Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1509.
- [78] Y. Ito, Y. Kojima, M. Murakami, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8279.
- [79] Y. Ito, T. Miyake, M. Suginome, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4034.
- [80] Y. Ito, T. Ohara, R. Shima, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9188.
- [81] Y. Ito, T. Miyake, S. Hatano, R. Shima, T. Ohara, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11880.
- [82] E. Yashima, Y. Okamoto, K. Hatada, *Macromolecules* **1988**, *21*, 854.
- [83] G. Wulff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 21.
- [84] M. Suginome, S. Collet, Y. Ito, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 351.
- [85] siehe Fußnote Ito *et al.*, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 351.
- [86] In der Literatur finden sich weder explizite Synthesevorschriften für das hier beschriebene Monomer noch analytische Daten, sondern nur für verwandte Strukturen. Monomer **92** wird ebenfalls nicht explizit beschrieben.
- [87] M. Suginome, *Kobunshi* **2004**, *53*, 945.
- [88] M. Suginome, T. Yamamoto (Kyoto University, Japan), WO2007094362 (A1), **2007**.
- [89] M. Suginome, T. Yamada, H. Noguchi (Kyoto University, Japan), WO2006095810 (A1), **2006**.
- [90] T. Yamamoto, M. Suginome, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 539.

-
- [91] S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1560.
- [92] A. C. Spivey, D. P. Leese, F. Zhu, S. G. Davey, R. L. Jarvest, *Tetrahedron* **2004**, 60, 4513.
- [93] A. C. Spivey, F. Zhu, M. B. Mitchell, S. G. Davey, R. L. Jarvest, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7379.
- [94] G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 542.
- [95] G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 412.
- [96] A. V. Malkov, M. Bell, F. Castelluzzo, P. Kocovsky, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3219.
- [97] A. V. Malkov, M. Bell, M. Orsini, D. Pernazza, A. Massa, P. Herrmann, P. Meghani, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9659.
- [98] A. V. Malkov, M. Orsini, D. Pernazza, K. W. Muir, V. Langer, P. Meghani, P. Kocovsky, *Org. Lett.* **2002**, 4, 1047.
- [99] Y. Ito, E. Ihara, T. Uesaka, M. Murakami, *Macromolecules* **1992**, 25, 6711.
- [100] M. Hamburger, Diplomarbeit, TU Darmstadt (Darmstadt), **2005**.
- [101] T. Hayashi, M. Konishi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1871.
- [102] T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 158.
- [103] Y. Liu, H. Y. Zhang, X. P. Bai, T. Wada, Y. Inoue, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7105.
- [104] J. R. Perkins, R. G. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3290.
- [105] In der Literatur wird diese Spezies genannt, dies ist jedoch ziemlich sicher NICHT der aktive Katalysator (C. Kapfenberger, pers. Mitteilung).
- [106] B. A. Da Silveira Neto, A. S. Lopes, M. Wuest, V. E. U. Costa, G. Ebeling, J. Dupont, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 6843.
- [107] Die für die ^{31}P -NMR-Spektren benutzte Probe zeigt ein andere Verhältnis von Mono- zu Diphosphan-Komplex, da die Probe bereits einige Stunden in Lösung war.
- [108] J. M. Vila, T. Pereira, J. M. Ortigueira, A. Amoedo, M. Grana, G. Alberdi, M. Lopez-Torres, A. Fernandez, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 239.
- [109] C.-L. Chen, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **2005**, 24, 1075.
- [110] A. J. Carty, S. E. Jacobson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 175.
- [111] A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1956.
- [112] G. Otting, B. A. Messerle, L. P. Soler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5425.
- [113] Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, *Polym. J.* **1992**, 24, 297.
- [114] J. Scholz, Dissertation, TU Darmstadt (Darmstadt), **2010 (voraussichtlich)**.
- [115] C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6250.
- [116] Das eingesetzte 3-Brom-DMAP **137** wurde freundlicherweise von einem indischen Gastwissenschaftler zur Verfügung gestellt.
- [117] W. W. Paudler, M. V. Jovanovic, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1064.
- [118] J. M. Essery, K. Schofield, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4953.
- [119] M. P. Groziak, L. M. Melcher, *Heterocycles* **1987**, 26, 2905.
- [120] W. Li, D. P. Nelson, M. S. Jensen, R. S. Hoerner, D. Cai, R. D. Larsen, *Org. Synth.* **2005**, 81, 89.
- [121] M. Akhtaruzzaman, M. Tomura, J. Nishida, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2953.
- [122] Dies kann als Hinweis auf entstehendes Boran im Neto-Protokoll gesehen werden, das als Lewisäure Anisole in Phenole überführen kann.
- [123] J. Bouffard, T. M. Swager, *Macromolecules* **2008**, 41, 5559.

-
- [124] C. W. Ong, S. C. Liao, T. H. Chang, H. F. Hsu, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3181.
- [125] W. H. Mandeville, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3257.
- [126] S. Ott, R. Faust, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2004**, 388.
- [127] N. K. Boen, M. A. Hillmyer, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 267.
- [128] L. B. Sessions, B. R. Cohen, R. B. Grubbs, *Macromolecules* **2007**, 40, 1926.
- [129] J. Shin, S. M. Jensen, J. Ju, S. Lee, Z. Xue, S. K. Noh, C. Bae, *Macromolecules* **2007**, 40, 8600.
- [130] T. S. Jo, S. H. Kim, J. Shin, C. Bae, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1656.
- [131] C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4743.
- [132] Z. Y. Tang, Q. S. Hu, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2167.
- [133] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4020.
- [134] M. R. Netherton, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2001**, 3, 4295.
- [135] D. Zim, A. L. Monteiro, J. Dupont, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 8199.
- [136] Y. Yamamoto, M. Takizawa, X. Q. Yu, N. Miyaura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 928.
- [137] G. A. Molander, B. Biolatto, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 4302.
- [138] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4176.
- [139] D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 174.
- [140] D. Shabashov, O. Daugulis, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7720.
- [141] C. C. Scarborough, R. I. McDonald, C. Hartmann, G. T. Sazama, A. Bergant, S. S. Stahl, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2613.
- [142] J. M. Vandereijk, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas-J. Roy. Neth. Chem. Soc.* **1978**, 97, 46.
- [143] S. E. Denmark, D. M. Coe, N. E. Pratt, B. D. Griedel, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6161.
- [144] S. Kobayashi, K. Nishio, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3453.
- [145] M. Nakajima, M. Saito, M. Shiro, S. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6419.
- [146] J. D. Short, S. Attenoux, D. J. Berrisford, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2351.
- [147] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1729.
- [148] A. Soheili, J. Albaneze-Walker, J. A. Murry, P. G. Dormer, D. L. Hughes, *Org. Lett.* **2003**, 5, 4191.
- [149] P. R. Chopade, J. Louie, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 2307.
- [150] J. A. Varela, L. Castedo, C. Saa, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12147.
- [151] B. M. Nugent, R. A. Yoder, J. N. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3418.
- [152] A. S. Hess, R. A. Yoder, J. N. Johnston, *Synlett* **2006**, 147.
- [153] M. P. Cava, L. Bravo, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1968**, 1538.
- [154] R. F. C. Brown, W. D. Crow, R. K. Solly, *Chemistry & Industry* **1966**, 343.
- [155] J. Weijlard, M. Tishler, A. E. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1957.
- [156] A. A. Lindén, N. Hermanns, S. Ott, L. Krüger, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 112.
- [157] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.
- [158] S. Pikul, E. J. Corey, *Org. Synth.* **1993**, 71, 22.
- [159] Y. Tatsuno, T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 342.
- [160] L. I. Krimen, *Org. Synth.* **1988**, 50-9, 8.

- [161] D. S. Wulfsberg, C. F. Cooper, *Synthesis* **1978**, 924.
 [162] K. Pilgram, M. Zupan, R. Skiles, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 629.
 [163] M. J. Edelmann, J. M. Raimundo, N. F. Utesch, F. Diederich, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 2195.
 [164] H. Beecken, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2164.
 [165] G. Karig, N. Thasana, T. Gallagher, *Synlett* **2002**, 808.
 [166] S. Tabanella, I. Valancogne, R. F. W. Jackson, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 4254.
 [167] W. He, M. R. Myers, B. Hanney, A. P. Spada, G. Bilder, H. Galzinski, D. Amin, S. Needle, K. Page, Z. Jayyosi, M. H. Perrone, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, 13, 3097.

7.2 Kristallstrukturdaten

7.2.1 *p*Tol(BTD) 119

Summenformel	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ S		
Molmasse	316.41 g/mol		
Kristallgröße	0.50 × 0.45 × 0.4, orangene Prismen		
Raumgruppe	P-1 (Triklin)		
Gitterkonstanten	a = 5.8430(7)	α = 92.431(8)	
	b = 10.904(1)	β = 92.552(9)	
	c = 12.474(1)	γ = 90.440(9)	
	V = 793.21(14)	z = 2	F(000) = 332
Temperatur	299(2)		
Dichte	1.325		

_diffn_radiation_wavelength	0.71073
_diffn_radiation_type	MoKα
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	Oxford Diffraction Xcalibur (TM) Single Crystal X-ray Diffractometer with Sapphire CCD Detector.
_diffn_measurement_method	Rotation method data acquisition using omega and phi scans.
_diffn_standards_decay_%	0
_diffn_reflns_number	5310
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0110
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0135
_diffn_reflns_limit_h_min	-7
_diffn_reflns_limit_h_max	5
_diffn_reflns_limit_k_min	-13
_diffn_reflns_limit_k_max	13
_diffn_reflns_limit_l_min	-15
_diffn_reflns_limit_l_max	14
_diffn_reflns_theta_min	2.54
_diffn_reflns_theta_max	25.68
_reflns_number_total	2938
_reflns_number_gt	2579
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)
_computing_data_collection	CrysAlis CCD (Oxford Diffraction Ltd., 2004)

_computing_cell_refinement	CrysAlis RED (Oxford Diffraction Ltd., 2007)
_computing_data_reduction	CrysAlis RED (Oxford Diffraction Ltd., 2007)
_computing_structure_solution	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_structure_refinement	'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics	'PLATON (Spek, 2003)'
_computing_publication_material	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)'

_refine_special_details

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R- factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[$s^2(F_o^2)+(0.0637P)^2+0.3398P$] where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ '
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	constr
_refine_ls_extinction_method	SHELXL
_refine_ls_extinction_coef	0.111(8)
_refine_ls_extinction_expression	' $F_c^{*^2}=kF_c[1+0.001xF_c^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$ '
_refine_ls_number_reflns	2938
_refine_ls_number_parameters	211
_refine_ls_number_restraints	0
_refine_ls_R_factor_all	0.0481
_refine_ls_R_factor_gt	0.0426
_refine_ls_wR_factor_ref	0.1226
_refine_ls_wR_factor_gt	0.1176
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.039
_refine_ls_restrained_S_all	1.039
_refine_ls_shift/su_max	0.008
_refine_ls_shift/su_mean	0.000

Endkoordinaten

Atom	X	Y	Z	U_{ani}/U_{iso}	
C1	-0.2119(3)	0.66352(15)	0.20987(13)	0.0349(4)	U_{ani}
C2	-0.1640(3)	0.56953(16)	0.13550(14)	0.0408(4)	U_{ani}
H2	-0.0300	0.5731	0.0981	0.049	U_{iso}
C3	-0.3125(3)	0.47087(16)	0.11628(15)	0.0437(4)	U_{ani}
H3	-0.2760	0.4092	0.0663	0.052	U_{iso}
C4	-0.5151(3)	0.46169(16)	0.16997(15)	0.0414(4)	U_{ani}
C5	-0.5641(3)	0.55652(17)	0.24267(16)	0.0454(4)	U_{ani}
H5	-0.6993	0.5534	0.2792	0.054	U_{iso}
C6	-0.4170(3)	0.65572(16)	0.26234(15)	0.0416(4)	U_{ani}
H6	-0.4554	0.7181	0.3113	0.050	U_{iso}
C7	-0.0477(3)	0.76525(14)	0.23725(13)	0.0349(4)	U_{ani}
C8	0.0822(3)	0.82297(15)	0.15841(13)	0.0369(4)	U_{ani}
C9	0.2439(3)	0.91964(15)	0.18783(13)	0.0364(4)	U_{ani}
C10	0.2805(3)	0.96303(14)	0.29723(13)	0.0339(4)	U_{ani}
C11	0.1528(3)	0.90520(16)	0.36977(13)	0.0391(4)	U_{ani}
H11	0.1710	0.9302	0.4419	0.047	U_{iso}
C12	-0.0053(3)	0.80940(16)	0.34056(14)	0.0398(4)	U_{ani}
H12	-0.0850	0.7744	0.3947	0.048	U_{iso}

C13	0.4386(3)	1.06650(15)	0.32852(13)	0.0347(4)	U _{ani}
C14	0.6480(3)	1.08181(16)	0.28181(14)	0.0400(4)	U _{ani}
H14	0.6960	1.0231	0.2316	0.048	U _{iso}
C15	0.7859(3)	1.18297(17)	0.30892(15)	0.0448(4)	U _{ani}
H15	0.9248	1.1912	0.2762	0.054	U _{iso}
C16	0.7216(3)	1.27260(16)	0.38381(15)	0.0442(4)	U _{ani}
C17	0.5159(3)	1.25587(17)	0.43205(15)	0.0472(5)	U _{ani}
H17	0.4705	1.3136	0.4836	0.057	U _{iso}
C18	0.3763(3)	1.15540(17)	0.40547(14)	0.0422(4)	U _{ani}
H18	0.2388	1.1468	0.4393	0.051	U _{iso}
C19	-0.6727(4)	0.35239(18)	0.14954(19)	0.0537(5)	U _{ani}
H19A	-0.6087	0.2829	0.1845	0.064	U _{iso}
H19B	-0.6900	0.3339	0.0737	0.064	U _{iso}
H19C	-0.8196	0.3707	0.1774	0.064	U _{iso}
C20	0.8678(4)	1.38478(19)	0.4104(2)	0.0602(6)	U _{ani}
H20A	0.8259	1.4481	0.3623	0.072	U _{iso}
H20B	1.0261	1.3646	0.4030	0.072	U _{iso}
H20C	0.8448	1.4133	0.4830	0.072	U _{iso}
N1	0.0667(3)	0.79652(15)	0.05202(12)	0.0535(5)	U _{ani}
N2	0.3475(3)	0.96392(15)	0.10270(12)	0.0513(4)	U _{ani}
S1	0.24380(12)	0.88651(6)	-0.00140(4)	0.0689(3)	U _{ani}

Anisotrope Auslenkungsparameter

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.0388(9)	0.0305(8)	0.0355(8)	0.0039(6)	0.0026(7)	-0.0034(7)
C2	0.0428(10)	0.0382(9)	0.0418(9)	-0.0014(7)	0.0097(7)	-0.0074(7)
C3	0.0510(11)	0.0349(9)	0.0446(10)	-0.0048(7)	0.0043(8)	-0.0070(8)
C4	0.0400(9)	0.0378(9)	0.0463(10)	0.0098(7)	-0.0058(7)	-0.0068(7)
C5	0.0339(9)	0.0479(10)	0.0550(11)	0.0067(8)	0.0074(8)	-0.0038(7)
C6	0.0414(10)	0.0373(9)	0.0465(10)	-0.0001(7)	0.0076(8)	0.0006(7)
C7	0.0393(9)	0.0292(8)	0.0365(8)	0.0018(6)	0.0059(7)	-0.0019(7)
C8	0.0461(10)	0.0325(8)	0.0317(8)	-0.0019(6)	0.0044(7)	-0.0074(7)
C9	0.0448(9)	0.0312(8)	0.0335(9)	0.0002(6)	0.0069(7)	-0.0061(7)
C10	0.0397(9)	0.0294(8)	0.0323(8)	-0.0017(6)	0.0016(7)	-0.0013(7)
C11	0.0502(10)	0.0378(9)	0.0291(8)	-0.0021(7)	0.0042(7)	-0.0040(7)
C12	0.0493(10)	0.0369(9)	0.0338(8)	0.0023(7)	0.0105(7)	-0.0059(7)
C13	0.0407(9)	0.0321(8)	0.0308(8)	0.0008(6)	-0.0022(7)	-0.0030(7)
C14	0.0420(9)	0.0374(9)	0.0405(9)	-0.0021(7)	0.0017(7)	-0.0007(7)
C15	0.0392(10)	0.0463(10)	0.0488(10)	0.0041(8)	-0.0011(8)	-0.0071(8)
C16	0.0484(10)	0.0390(9)	0.0439(10)	0.0040(8)	-0.0143(8)	-0.0081(8)
C17	0.0577(12)	0.0410(10)	0.0410(10)	-0.0112(8)	-0.0051(8)	-0.0029(8)
C18	0.0453(10)	0.0440(10)	0.0367(9)	-0.0069(7)	0.0031(7)	-0.0054(8)
C19	0.0489(11)	0.0454(11)	0.0662(13)	0.0078(9)	-0.0069(9)	-0.0143(9)
C20	0.0650(13)	0.0453(11)	0.0680(14)	-0.0007(10)	-0.0174(11)	-0.0160(10)
N1	0.0754(12)	0.0516(9)	0.0329(8)	-0.0049(7)	0.0081(7)	-0.0283(8)
N2	0.0698(11)	0.0494(9)	0.0345(8)	-0.0034(7)	0.0110(7)	-0.0252(8)
S1	0.1037(5)	0.0704(4)	0.0322(3)	-0.0076(2)	0.0160(3)	-0.0491(3)

Bindungslängen (Å)

C1-C2	1.391(2)	C4-C5	1.386(3)
C1-C6	1.394(2)	C4-C19	1.506(2)
C1-C7	1.480(2)	C5-C6	1.383(2)
C2-C3	1.383(2)	C5-H5	0.9300
C2-H2	0.9300	C6-H6	0.9300
C3-C4	1.391(3)	C7-C12	1.368(2)
C3-H3	0.9300	C7-C8	1.432(2)

C8-N1	1.345(2)	C15-H15	0.9300
C8-C9	1.435(2)	C16-C17	1.382(3)
C9-N2	1.350(2)	C16-C20	1.503(2)
C9-C10	1.432(2)	C17-C18	1.381(2)
C10-C11	1.369(2)	C17-H17	0.9300
C10-C13	1.481(2)	C18-H18	0.9300
C11-C12	1.415(2)	C19-H19A	0.9600
C11-H11	0.9300	C19-H19B	0.9600
C12-H12	0.9300	C19-H19C	0.9600
C13-C14	1.390(2)	C20-H20A	0.9600
C13-C18	1.397(2)	C20-H20B	0.9600
C14-C15	1.382(2)	C20-H20C	0.9600
C14-H14	0.9300	N1-S1	1.6061(16)
C15-C16	1.389(3)	N2-S1	1.6108(16)

Bindungswinkel (°)

C2-C1-C6	117.55(15)	C11-C12-H12	118.1
C2-C1-C7	121.82(15)	C14-C13-C18	117.48(15)
C6-C1-C7	120.55(15)	C14-C13-C10	122.52(15)
C3-C2-C1	121.02(16)	C18-C13-C10	119.98(15)
C3-C2-H2	119.5	C15-C14-C13	120.96(16)
C1-C2-H2	119.5	C15-C14-H14	119.5
C2-C3-C4	121.56(17)	C13-C14-H14	119.5
C2-C3-H3	119.2	C14-C15-C16	121.51(18)
C4-C3-H3	119.2	C14-C15-H15	119.2
C5-C4-C3	117.23(16)	C16-C15-H15	119.2
C5-C4-C19	121.94(17)	C17-C16-C15	117.48(16)
C3-C4-C19	120.82(18)	C17-C16-C20	121.03(19)
C6-C5-C4	121.67(17)	C15-C16-C20	121.48(19)
C6-C5-H5	119.2	C18-C17-C16	121.57(17)
C4-C5-H5	119.2	C18-C17-H17	119.2
C5-C6-C1	120.95(17)	C16-C17-H17	119.2
C5-C6-H6	119.5	C17-C18-C13	120.96(17)
C1-C6-H6	119.5	C17-C18-H18	119.5
C12-C7-C8	114.99(15)	C13-C18-H18	119.5
C12-C7-C1	122.22(15)	C4-C19-H19A	109.5
C8-C7-C1	122.77(15)	C4-C19-H19B	109.5
N1-C8-C7	125.59(15)	H19A-C19-H19B	109.5
N1-C8-C9	112.96(15)	C4-C19-H19C	109.5
C7-C8-C9	121.44(15)	H19A-C19-H19C	109.5
N2-C9-C10	125.68(15)	H19B-C19-H19C	109.5
N2-C9-C8	113.01(15)	C16-C20-H20A	109.5
C10-C9-C8	121.29(15)	C16-C20-H20B	109.5
C11-C10-C9	115.24(15)	H20A-C20-H20B	109.5
C11-C10-C13	122.64(15)	C16-C20-H20C	109.5
C9-C10-C13	122.08(15)	H20A-C20-H20C	109.5
C10-C11-C12	123.31(15)	H20B-C20-H20C	109.5
C10-C11-H11	118.3	C8-N1-S1	106.56(12)
C12-C11-H11	118.3	C9-N2-S1	106.18(12)
C7-C12-C11	123.72(16)	N1-S1-N2	101.29(8)
C7-C12-H12	118.1		

Torsionswinkel (°)

C6-C1-C2-C3	-1.3(3)	C1-C2-C3-C4	0.2(3)
C7-C1-C2-C3	175.55(16)	C2-C3-C4-C5	0.9(3)

C2-C3-C4-C19	-178.84(18)	C8-C7-C12-C11	0.3(3)
C3-C4-C5-C6	-0.7(3)	C1-C7-C12-C11	179.04(16)
C19-C4-C5-C6	178.96(17)	C10-C11-C12-C7	-0.3(3)
C4-C5-C6-C1	-0.4(3)	C11-C10-C13-C14	142.85(18)
C2-C1-C6-C5	1.5(3)	C9-C10-C13-C14	-39.7(2)
C7-C1-C6-C5	-175.47(16)	C11-C10-C13-C18	-39.1(2)
C2-C1-C7-C12	-137.86(18)	C9-C10-C13-C18	138.39(18)
C6-C1-C7-C12	38.9(2)	C18-C13-C14-C15	-1.6(3)
C2-C1-C7-C8	40.7(2)	C10-C13-C14-C15	176.56(16)
C6-C1-C7-C8	-142.46(18)	C13-C14-C15-C16	0.3(3)
C12-C7-C8-N1	-178.75(18)	C14-C15-C16-C17	1.2(3)
C1-C7-C8-N1	2.6(3)	C14-C15-C16-C20	-177.84(18)
C12-C7-C8-C9	0.1(2)	C15-C16-C17-C18	-1.4(3)
C1-C7-C8-C9	-178.61(15)	C20-C16-C17-C18	177.67(18)
N1-C8-C9-N2	-0.1(2)	C16-C17-C18-C13	0.1(3)
C7-C8-C9-N2	-179.11(17)	C14-C13-C18-C17	1.4(3)
N1-C8-C9-C10	178.43(17)	C10-C13-C18-C17	-176.79(16)
C7-C8-C9-C10	-0.5(3)	C7-C8-N1-S1	179.39(15)
N2-C9-C10-C11	178.91(18)	C9-C8-N1-S1	0.5(2)
C8-C9-C10-C11	0.5(2)	C10-C9-N2-S1	-178.76(15)
N2-C9-C10-C13	1.3(3)	C8-C9-N2-S1	-0.3(2)
C8-C9-C10-C13	-177.09(15)	C8-N1-S1-N2	-0.58(17)
C9-C10-C11-C12	-0.1(3)	C9-N2-S1-N1	0.50(16)
C13-C10-C11-C12	177.50(16)		

Manuel Hamburger
Frankensteiner Straße 20
64297 Darmstadt

Darmstadt, 20.7.2009

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Manuel Hamburger
Frankensteiner Straße 20
64297 Darmstadt

Darmstadt, 20.7.2009

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Manuel Hamburger
Anschrift	Frankensteiner Straße 20
Telefon	+49 6151 9519988 +49 177 6517527
E-Mail	Manuel.Hamburger@gmx.de
Geburtsdatum	28.12.1978
Geburtsort	Heidelberg
Familienstand	ledig

Promotion und Studium

04 2005-	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Reggelin im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Organokatalyse“ (SPP1179)
02 2005	Diplom (Dipl.-Ing.; Note: sehr gut mit Auszeichnung)
08 2004-02 2005	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Reggelin <i>Untersuchungen zu helikal chiralen Polychinoxalinen als Liganden für Übergangsmetalle und Organokatalysatoren</i>
03 2002-08 2004	Hauptstudium Chemie an der TU Darmstadt
09 2001-02 2002	ERASMUS-Auslandsaufenthalt an der ENSCM (École nationale supérieure de chimie de Montpellier), Montpellier, Frankreich
09 2001	Vordiplom (Note: Gut)
10 1999-09 2001	Grundstudium Chemie an der TU Darmstadt

Schulbildung und Zivildienst

06 1998-06 1999	Zivildienst (Umweltamt, Stadtverwaltung Mainz)
06 1998	Abitur (Note: 1.8; Leistungskurse Chemie, Mathe, Englisch) Buchpreis des Fonds der Chemischen Industrie
08 1989-06 1998	Gutenberg Gymnasium Mainz
08 1985-07 1989	Ludwig Schwamb Grundschule Mainz

Lehrerfahrung und hochschulpolitisches Engagement

03 2009 11 2008	Workshops CaRLa Winterschool, Heidelberg chemtogether@evonik, Marl
Sommersemester 2009 - Wintersemester 2008 2009	Als wissenschaftlicher Mitarbeiter betreute Lehrveranstaltungen Betreuung von 2 Diplomarbeiten und mehreren Vertiefungspraktikanten (3-6 Wochen) 1 × Seminar zur Vorlesung [B.OC2] (Reaktionsmechanismen, 4tes Semster) 2 × Übung zur Vorlesung Allgemeine Chemie (1tes Semester) 2 × OC Grundpraktikum (Synthese; 4tes Semester) 5 × OC Fortgeschrittenenpraktikum (Synthese, Vortragsübung; Hauptstudium) 3 × Kurs: Physikalische Methoden in der OC (Trennmethode und Spektroskopie, Hauptstudium)
04 2003-07 2003	Praktikumsbetreuung (AC, OC) als studentische Hilfskraft
04 2005- 04 2005- mehrfach	Gremienarbeit Fachbereichsratsmitglied Studienausschussmitglied (Entwurf und Akkreditierung des Bachelor- und des Master-Studienganges, Planung des Promotionskollegs) Berufungskommissionsmitglied
10 1999-08 2004	Aktives Mitglied der Fachschaft Chemie Neugestaltung und Durchführung von Orientierungsveranstaltungen für Erstsemester

Kenntnisse und Interessen

Sprachen	Englisch Sehr gut in Wort und Schrift Französisch Gut in Wort und Schrift Latein Latinum
EDV-Kenntnisse	SysAdmin Tätigkeit, MS Office (Word, Excel, Powerpoint), ChemDraw, Scifinder, BeilsteinCommander, CorelDraw; Grundkenntnisse in AspenPlus, Pascal und FORTRAN
Interessen	Computer(Hard- und Software) Literatur (Science Fiction, Fantasy, Biographien) Sport (Fitness, Ausdauer)

Darmstadt, 20.07.2009

Publikationen:

Helically chiral poly(quinoxalin-2,3-diyl)s: Towards the synthesis of stereoregular polymeric organocatalysts

M. Reggelin,* M. Hamburger, J. Scholz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, angenommen.

Poster:

Poly(quinoxalin-2,3-diyl)s as scaffolds for helically chiral multiple site catalysts

M. Hamburger, J. Scholz, M. Reggelin,* *CaRLa Winterschool* **2009**, Heidelberg.

Towards functionalized, helically chiral polyquinoxalines as organocatalysts

J. Scholz, M. Hamburger, M. Reggelin,* *OrChem* **2008**, Weimar.

Organocatalysis near *tropos* axes attached to helically chiral polymers

M. Hamburger, A.K. Möller, J. Scholz, N. Zipf, M. Reggelin,* *2. Berichtskolloquium SPP1179* **2007**, Berlin.

Functionalized, helically chiral polyquinoxalines – potential organocatalysts

M. Hamburger, J. Scholz, M. Reggelin,* *GDCh-Wissenschaftsforum* **2007**, Ulm.

Functionalized, helically chiral polyquinoxalines – potential organocatalysts

M. Hamburger, J. Scholz, M. Reggelin,* *Heidelberg forum on molecular catalysis* **2007**, Heidelberg.

From helices to catalysis: Chiral polymers as organocatalysts

M. Reggelin,* M. Hamburger, A.K. Möller, N. Zipf, *1. Berichtskolloquium SPP1179* **2006**, Mülheim.

Helically chiral polyisocyanates and polyquinoxalines as organocatalysts

M. Reggelin,* M. Hamburger, A.K. Möller, N. Zipf, *Antragskolloquium SPP1179* **2004**, Mülheim.

Vorträge:

Polyquinoxalines: stereoregular, helically chiral backbone for Biaryl-Organocatalysts

CaRLa – Catalysis Research Lab, 12.05.2009, Heidelberg.